

Diplomová práce

**Vlastnosti materiálu 34CrMo4 po expozici
vysokotlakého vodíku**

**34CrMo4 material properties after exposition of
high pressure hydrogen**

Jméno autora: Mgr. Bc. Barbora Bukovanová

Rok odevzdání: 2021

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá vlastnostmi oceli 34CrMo4 po působení vysokotlakého vodíku 500 a 1000 barů. V úvodní části práce jsou shrnuty základní poznatky o oceli 34CrMo4, konkrétně o jejím složení, včetně vlivu legujících prvků, mechanických vlastnostech, mikrostruktuře a o jejím možném použití. Velká pozornost je zaměřena na problém vodíkové křehkosti, který je pro použití této oceli velmi důležitý. Experimentální část práce je věnována vlivu expozice vysokotlakého vodíku 500 a 1000 barů na mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4. Je zde diskutován také vliv na mikrostrukturu této oceli.

Klíčová slova: ocel 34CrMo4, vodíková křehkost, vysokotlaký vodík, duté těleso

ABSTRACT

This work deals with the properties of 34CrMo4 steel after exposition to high pressure hydrogen of 500 and 1000 bar. In the first part of this thesis the basic knowledge about 34CrMo4 steel is summarized, specifically about its composition, including the influence of alloying elements, mechanical properties, microstructure and its possible use. High attention is paid to the problem of hydrogen embrittlement, which is very important for the use of this steel. Experimental part of thesis is focused to the influence of exposure to high-pressure hydrogen of 500 and 1000 bar on the mechanical properties of 34CrMo4 steel. The influence on the microstructure of this steel is also discussed here.

Key words: 34CrMo4 steel, hydrogen embrittlement, high pressure hydrogen, hollow solid

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí diplomové práce paní prof. Ing. Evě Mazancové, CSc. za ochotu, vedení, konzultace a připomínky, díky kterým se podařilo tuto práci dotáhnout do konce.

Obsah

Obsah	1
Úvod	3
1 Základní mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 a její možné použití.....	4
1.1 Mechanické vlastnosti.....	5
1.2 Mikrostruktura	7
1.3 Aplikace	9
1.3.1 Výroba tlakových lahví	9
2 Vodíková křehkost.....	11
2.1 Pronikání vodíku do oceli	11
2.1.1 Pronikání v plynném prostředí	11
2.1.2 Pronikání v kapalném prostředí	12
2.2 Vodíková křehkost ocelí v prostředích obsahujících sulfan (H_2S)	13
2.2.1 Vodíkem indukované praskání (HIC).....	14
2.2.2 Sulfidické praskání pod napětím (SSC)	15
2.2.3 Napětově orientované vodíkem indukované praskání (SOHIC)	15
2.3 Teorie vodíkové křehkosti	16
2.3.1 Teorie vnitřního pnutí.....	16
2.3.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku	16
2.3.3 Dekohezí teorie.....	17
2.3.4 Teorie kritické koncentrace vodíku	17
2.3.5 Teorie interakce vodík – plastická deformace	18
2.4 Vodíkové pasti	19
2.5 Vliv materiálových a mechanických vlastností na vodíkovou křehkost.....	21
2.5.1 Vliv chemického složení oceli.....	22
2.5.2 Vliv pevnostní úrovně	22
2.5.3 Vliv mikrostruktury	22

2.6	Prevence vodíkové křehkosti	24
3	Vodíková křehkost oceli 34CrMo4	25
3.1	Výzkumy v oblasti vodíkové křehkosti oceli 34CrMo4	25
3.2	Zkoušky vysokotlakých lahví vůči vodíkové křehkosti.....	26
4	Experimentální část	28
4.1	Odběr vzorků	28
5	Výsledky a jejich analýza	30
5.1	Základní mechanické vlastnosti	30
5.2	Stanovení velikosti zrna	35
5.3	Sulfidické praskání pod napětím.....	36
5.4	Metalografický rozbor	36
5.4.1	Měření mikrotvrdosti	38
5.4.2	Mikročistota.....	41
5.4.3	Mikrostruktura	43
5.5	Fraktografická analýza.....	47
5.6	Zhodnocení výsledků	52
6	Závěr.....	54
	Literatura	56
	Seznam obrázků.....	59
	Seznam tabulek.....	61

Úvod

V souvislosti s přijetím Pařížské dohody se hledají možnosti, jakým způsobem naplnit její cíle a sice výrazným způsobem snížit emise oxidu uhličitého v atmosféře, tak abychom omezili globální oteplování výrazně pod dvěma stupni Celsia a co nejvíce se přiblížili hodnotě 1,5 °C v porovnání s teplotou v předindustriálním období. Ve světle těchto skutečností se jeví vodík jako zajímavý alternativní zdroj energie, který však přináší celou řadu výzev, se kterými se musíme vypořádat.

Pro výzkum možností využití vodíku se vžil termín *vodíková ekonomika*. Především v automobilovém průmyslu je vodík velmi diskutovaným a perspektivním tématem. Dlouhodobým trendem je odklon od fosilních paliv a hledání alternativních možností, jak pokrýt mobilitu a současně snížit emise. Jednou z nabízených možností jsou aplikace, kde se využívá vodíkových palivových článků. Mezi hlavní problémy však patří na jednu stranu náročná výroba vodíku a na druhou stranu jsou s tímto tématem spojeny požadavky na jeho uchovávání a přepravu. Významným problémem, s kterým se musí počítat při skladování vodíku v ocelových nádržích je vodíková křehkost, která může významně ovlivnit mechanické vlastnosti materiálu a způsobit jeho degradaci. Vodíková křehkost se řadí k velmi složitým tématům, z důvodu absence obecně platného modelu, pro vysvětlení tohoto nežádoucího jevu.

Cílem této práce je seznámení se s ocelí 34CrMo4 a s analýzou jejích vybraných mechanických vlastností a metalografických parametrů po expozici vysokotlakého vodíku.

Úvodní část práce je věnována oceli 34CrMo4, jejímu složení, včetně vlivu legujících prvků na vlastnosti této oceli. Pozornost je také kladena na její mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a možnosti aplikace oceli 34CrMo4, především pak její použití na výrobu bezešvých tlakových lahví. Následující část práce se věnuje problému vodíkové křehkosti, nejprve v obecné rovině a dále je pak tento problém rozebrán konkrétně u oceli 34CrMo4.

Experimentální část se zabývá rozbořem mechanických vlastností a vybraných metalografických parametrů protlačovaného dutého tělesa z oceli 34CrMo4 po působení vysokotlakého vodíku 500 a 1000 barů.

1 Základní mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 a její možné použití

Ocel 34CrMo4 je konstrukční nízkolegovaná chrom – molybdenová ocel třídy 15. Ocel se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi, a to díky kombinaci chemického složení a vhodného tepelného zpracování. Ocel patří do skupiny ocelí s vyšší pevností v tahu (okolo 1000 MPa). Díky této vlastnosti je však více náchylná k vodíkovému křehnutí souvisejícím s výskytem interkrystalického lomu [1]. V Tabulce 1 je znázorněno chemické složení oceli 34CrMo4 a v Tabulce 2 značení oceli.

Tabulka 1: Chemické složení oceli 34CrMo4 [%] [2]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0,3 – 0,37	max 0,4	0,6-0,9	max 0,025	max 0,035	0,9 – 1,2	0,15 – 0,3

Tabulka 2: Značení oceli 34CrMo4 [3]

ČSN	w.NR. ZNAČKA	EU	USA	Norma
15131	1.7220	34CrMo4	4135	A29

Důležitou roli mají u oceli 34CrMo4 legující prvky, především chrom a molybden, které pozitivně ovlivňují některé vlastnosti této oceli. Kromě toho se však v oceli vyskytují také prvky, které naopak nepříznivě ovlivňují její vlastnosti, jako je například fosfor a síra.

Chrom je feritotvorný prvek, který má neomezenou rozpustnost ve feritu. U nízkolegovaných ocelí slouží ke zvýšení prokalitelnosti. Ovšem jedná se pouze o chrom rozpuštěný v austenitu. Karbidy chromu, které se nerozpustí, vytvářejí krystalizační zárodky, které naopak přispívají ke snížení prokalitelnosti. Chrom zvyšuje teplotu A_{c1} . Díky tvorbě tvrdých a teplotně stálých karbidů zvyšuje odolnost proti opotřebení. Chrom vytváří na povrchu oceli oxidický film, což přispívá ke zvýšení odolnosti proti oxidaci za vysokých teplot [4].

Molybden se rovněž řadí mezi feritotvorné prvky s omezenou rozpustností ve feritu. Tento prvek patří mezi středně silné karbidotvorné prvky. Podobně jako chrom zvyšuje prokalitelnost. U zušlechťených ocelí přispívá (0,2 – 0,3 % Mo) ke snížení vysokoteplotní popouštěcí křehkosti [4].

Křemík se řadí k prospěšným prvkům pro ocel, působí jako dezoxidační činidlo. Rozpouští se jak ve feritu, tak v austenitu. V konstrukčních ocelích může dosahovat hodnoty až 1,5 %. Když je množství křemíku v oceli vyšší než 1 %, dochází ke zhoršení její tvářitelnosti. Křemík však působí příznivě na pevnost v tahu a tvrdost. Přispívá také ke zlepšení odolnosti proti oxidaci za zvýšených teplot a při obsahu vyšším než 12 % zvyšuje odolnost proti korozi v kyselinách [4, 5].

Mangan je austenitotvorný prvek. U nízkolegovaných ocelí je množství manganu do 2 %, austenitické oceli ho obsahují přes 12 %. Mangan má pozitivní vliv na určité mechanické vlastnosti oceli, konkrétně zvyšuje mez kluzu a mez pevnosti v tahu bez snižování plasticity. Působí příznivě na tvářitelnost oceli za studena a zvyšuje odolnost proti opotřebení [4, 5].

Fosfor a síra se řadí mezi prvky, které nepříznivě ovlivňují vlastnosti oceli, proto je kladen důraz na to, aby bylo jejich množství v oceli co nejnižší. Fosfor se do slitin dostává ze vsázkových surovin. V ušlechtilých ocelích je obsah fosforu do 0,03 %, při kterých se vyskytuje jako tuhý roztok feritu. Fosfor přispívá ke zvýšení křehkosti feritu, rovněž u nízkouhlíkových ocelí zvyšuje přechodovou teplotu a zhoršuje svařitelnost. Obsah síry v oceli je závislý na způsobu výroby a pohybuje se v rozmezí 0,005 až 0,07 %. Ve slitinách je síra v podobě sulfidů MnS a FeS. Síra v ocelích negativně působí na svařitelnost a korozní odolnost. Síra má však příznivý vliv na obrobitelnost ocelí [5].

1.1 Mechanické vlastnosti

Ocel 34CrMo4 má střední prokalitelnost, po zakalení dosahuje tvrdosti 50 HRC. Po zušlechtní dosahuje středních hodnot pevnosti, meze kluzu a houževnatosti. Rovněž má ocel 34CrMo4 dobrou odolnost vůči opakovanému nárazu a dobré únavové vlastnosti při střídavém napětí v ohybu. Ocel není náchylná k popouštěcí křehkosti. Naopak je však náchylná k trhlinám vznikajícím po tváření za tepla, které jsou iniciovány vruby a povrchovými vadami [6,7].

Tváření za tepla se provádí v rozmezí teplot 1100–850 °C. Tepelné zpracování se skládá z žihání, kalení (voda, olej) a popouštění. Teploty pro jednotlivé procesy jsou znázorněny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled teplot tepelného zpracování oceli 34CrMo4 [6]

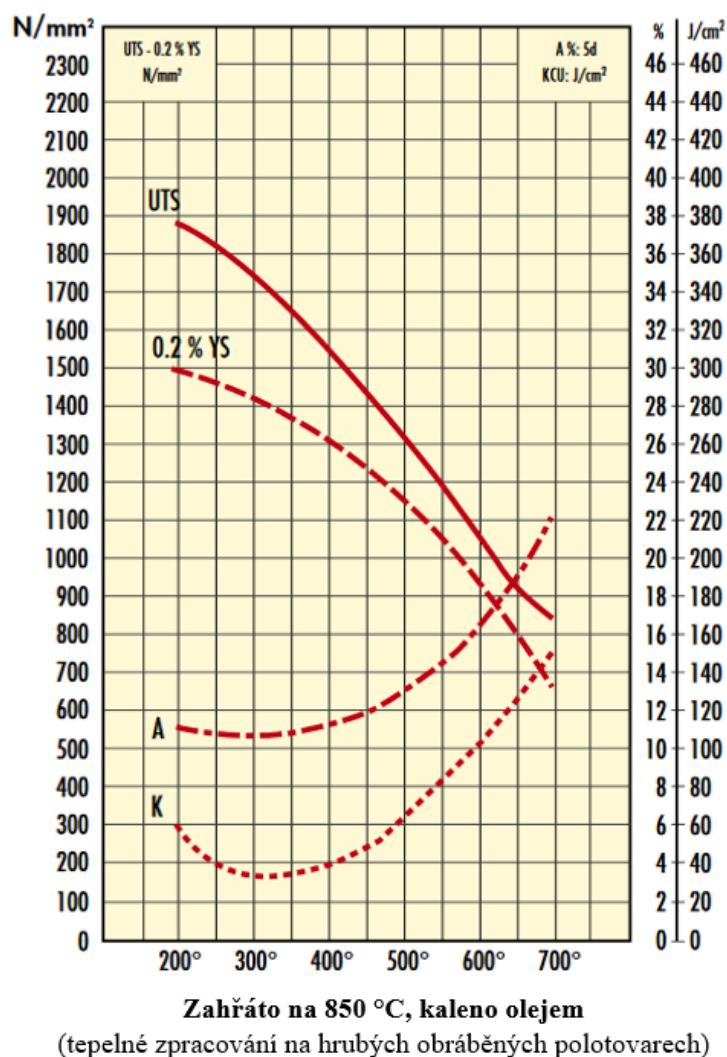
Normalizační žíhání °C	Žíhání na měkko °C	Izotermické žíhání °C	Teplota kalení °C	Teplota popouštění °C
850–890	680–720	810–920	830–870	540–680

Obrábí se ve stavu žíhaném naměkko. Při nižších pevnostech lze obrábět i ve stavu zušlechtěném. Kritické teploty, tedy teploty přeměny, u oceli jsou $A_{c1} = 745\text{ °C}$, $A_{c3} = 800\text{ °C}$ a $M_s = 300\text{ °C}$. Mechanické vlastnosti oceli po zušlechtování znázorňuje Tabulka 4 [6].

Tabulka 4: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 po zušlechtování [7]

	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Tažnost [%]	Vrubová houževnatost [J/cm ²]
Kalení (olej) z 850 °C. Temperování při 600 °C.	1050	950	16,5	100
Kalení (olej) z 850 °C. Temperování při 675 °C.	900	750	20	140

Obrázek 1 znázorňuje závislost tepelného zpracování na mechanických vlastnostech oceli 34CrMo4. Ocel byla nejprve zahřata na 850 °C a následně proběhlo kalení (olejem). Z grafu je patrné, že s klesající teplotou roste mez pevnosti v tahu a mez kluzu a zároveň klesá prodloužení a vrubová houževnatost.



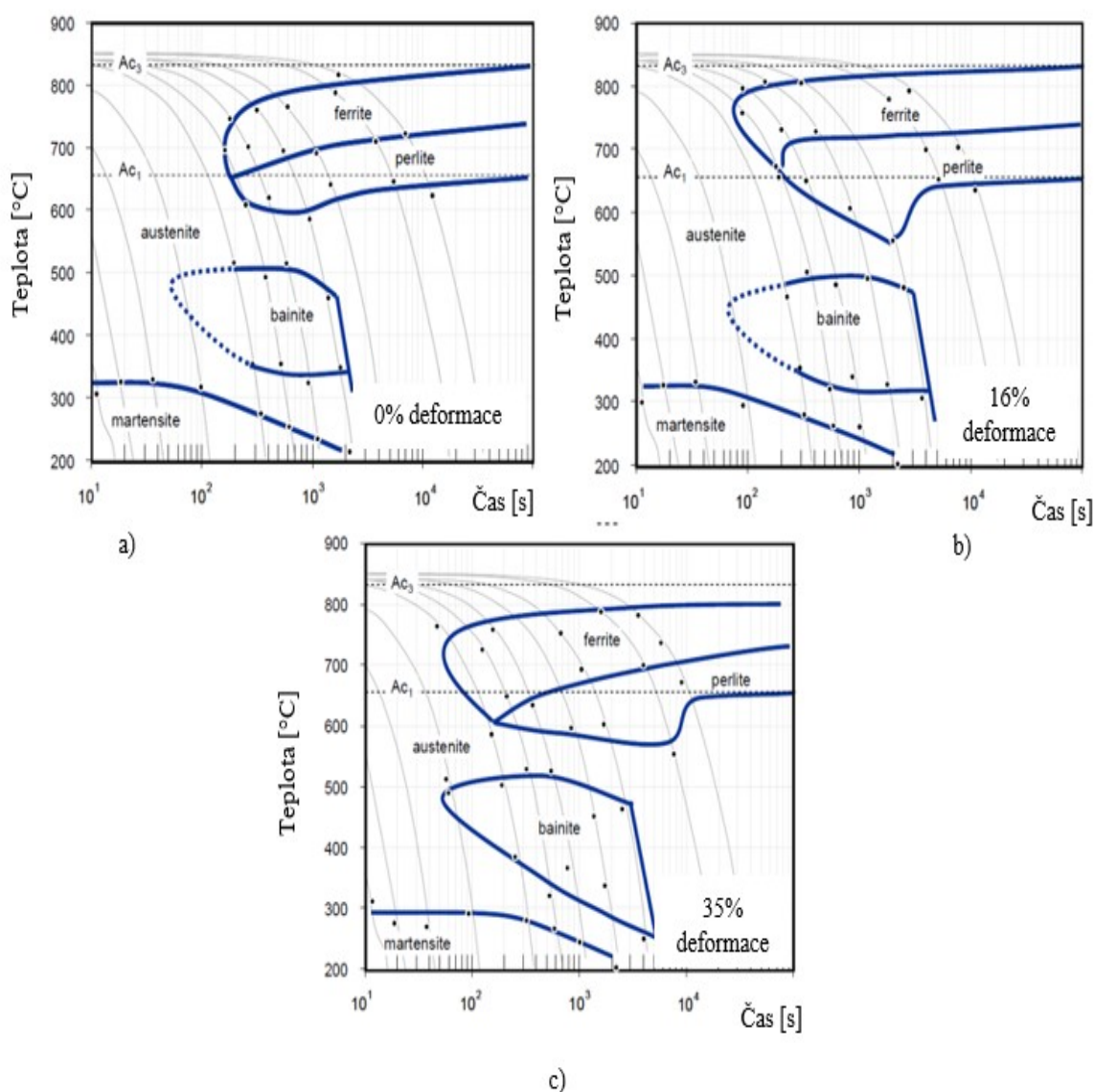
Obrázek 1: Závislost konkrétních mechanických vlastností oceli 34CrMo4 na teplotě [7]

1.2 Mikrostruktura

Díky obsahu uhlíku v rozmezí 0,3 – 0,37 % se ocel 34CrMo4 řadí k podeutektoidním ocelím. Pro zajištění optimálních mechanických vlastností je důležité vhodné tepelné zpracování oceli s rychlým procesem chlazení. Výsledná mikrostruktura by měla být tvořena převážně acikulárním feritem, který podporuje zvýšení pevnosti a houževnatosti a je odolnější vůči vodíku, a martenzitem, který vzniká díky zvýšené prokalitelnosti austenitu s přísadou Mo a Cr v dané oceli, případně dolním bainitem a v menšině feritem a perlitem [8].

Nürnberg a kol. [9] se ve svém výzkumu zabývali procesem přesného kování nebo lití ve dvou válcích v kombinaci s tepelným zpracováním z teploty tváření za tepla u vybraných typů ocelí (34CrMo4, 42CrMo4, 50CrMo4, 51CrV4 a 34CrNiMo6). Zaznamenávali křivky pro výběr kalení a popouštění ocelí a současně zkoumali jaký má proces řízeného ochlazování

z teploty tváření za tepla vliv na tvorbu mikrostruktury materiálu. Mikrostrukturální transformace produkované během chlazení z teploty tváření za tepla jsou ovlivněny austenitizačními teplotami a deformačním napětím. Vzorky byly nejprve zahřáty na austenitizační teplotu 850 °C, pak zdeformovány a následně ochlazovány rychlostí od 50 Ks⁻¹ do 0,02 Ks⁻¹.



Obrázek 2: Schéma transformace mikrostruktury při deformaci a) 0 % b) 16 % c) 35 %. Austenitizační teplota je 850 °C [9]

Na Obrázku 2 jsou znázorněny feritické, perlitické, bainitické a martenzitické složky po deformaci 0 %, 16 % a 35 %. Bainit se tvoří při rychlostech ochlazování mezi 6 Ks⁻¹

a $0,3 \text{ Ks}^{-1}$. Ferit a perlit lze nalézt při rychlostech ochlazování od 1 Ks^{-1} a méně. Mezi oblastmi formování martenzitu a bainitu a mezi formováním bainitu a perlitu je teplotní interval bez transformací. Deformace 16 % (viz Obrázek 2b) vytváří pomalu zrychlenou feritovou transformaci spolu s bainitem, který se také vytváří při nižších rychlostech ochlazování. Teplotní interval perlitového stupně je poněkud rozšířen. Při dalším zvýšení deformace na 35 % se také zvýší teplotní interval transformace feritu (viz Obrázek 2c) a začátek tvorby perlitu se posune na pomalejší rychlosti ochlazování. Jak vyplývá z Obrázku 2, tak počáteční teplota martenzitu klesá s rostoucí deformací [9].

1.3 Aplikace

Díky tomu, že ocel 34CrMo4 vykazuje střední hodnoty prokalitelnosti, je možné ji požit k výrobě středně namáhaných strojních dílů. Konkrétně k výrobě hřídelí, vysokotlakých lisovacích sloupů, včetně velkých obráběcích strojů, šroubů a matic, dílů parních turbín, turbodmychadel, ozubených kol atd. Ocel je také hojně používána pro výrobu tlakových lahví na uchovávání a přepravu CNG a jiných plynů (např. vodíku). Také se používá pro výrobu lahví na stlačený vzduch, které se používají při potápění [10,11].

1.3.1 Výroba tlakových lahví

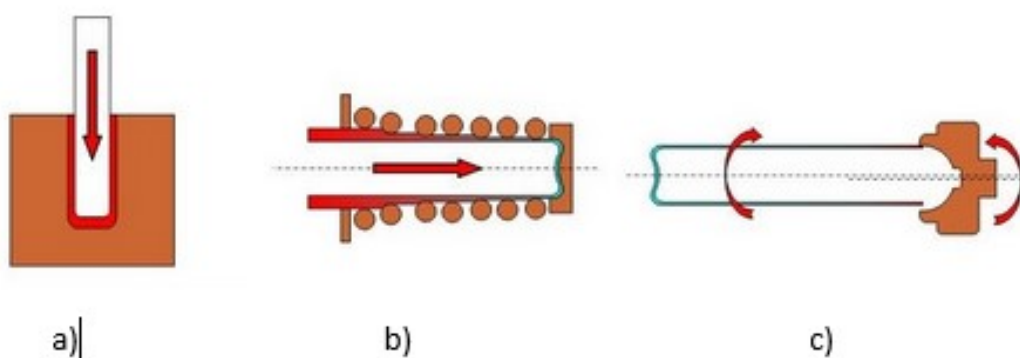
Hlavní použití oceli 34CrMo4 je pro výrobu bezešvých tlakových lahví na přepravu a uchovávání technických plynů. Proces výroby lahví probíhá buď metodou zpětného protlačování nebo metodou výroby lahví z trubek. Výhodou výroby metodou zpětného protlačování je, že se tlakové lahve skládají z homogenního materiálu, tedy finální výrobek není závislý na polotovarech z rouroven [12].

Postup výroby metodou zpětného protlačování se skládá z mnoha dílčích kroků. Vstupní materiál se nejprve nařeže a zahřeje v elektrické indukční peci. Následně se zbaví okují a je vložen do vertikálního děrovacího lisu, ve kterém dochází ke zpětnému protlačování lahví. Následuje protahování na horizontálním protahovacím lisu, kde je dosaženo finální tloušťky výrobku a jeho protažení na protahovacím trnu.



Obrázek 3: Polotovár po rozválcování a kalibraci dna [11]

Dále dochází ke kalibraci dna (viz. Obrázek 3), které může být konkávní nebo konvexní, a ultrazvukové nedestruktivní zkoušce. Volná strana polotovaru je použita k vytvoření hrdla na soustruhu, po kterém následuje tepelné zpracování výrobku. Základní procesy metody zpětného protlačování jsou znázorněny na Obrázku 4. Hrdlo je poté opracováno, vytvořen závit a dochází k obrobení vnějšího průměru hrdla. Následují série zkoušek nejen hrdla, ale i celé lahve (např. zkouška tvrdosti, mechanické zkoušky, tlaková zkouška na roztržení). K závěrečným operacím patří tryskání vnitřního a vnějšího povrchu lahví, jejich opatření antikoročním nátěrem nebo barevné značení lahví.



Obrázek 4: Metoda zpětného protlačování: a) protlačování, b) protahování, c) tváření hrdla [11]

U postupu výroby ocelových lahví z trubek je hlavní rozdíl ve tvaru vstupního materiálu a v tvářecích operacích na počátku výrobního procesu [11, 12].

2 Vodíková křehkost

Vodíková křehkost materiálu (ang. „hydrogen embrittlement“) prezentuje prakticky pokles plastických vlastností materiálu díky působení vodíku, což je spojeno s degradací materiálu. Vodíkovou křehkost je možné rozdělit podle způsobu, jakým vodík do oceli proniká. V prvním případě dochází k pronikání vodíku do oceli, již při její výrobě a následném tepelném zpracování. V této etapě mohou vznikat defekty v podobě vloček nebo trhlin na vycezeninách. Druhým případem je zvýšení množství vodíku v materiálu během zhotovení finálního výrobku, tedy při svařování, moření a galvanickém pokování. Defekty se pak objevují ve formě trhlin za studena nebo zbrzděných lomů. Poslední možností pronikání vodíku do oceli je, když na hotovou ocelovou konstrukci nebo zařízení působí prostředí, v němž je vodík přítomen. Nejvýznamnější oblastí je průmysl pro zpracování ropy a zemního plynu [13, 14].

Dále lze vodíkovou křehkost rozlišovat podle toho, jakým způsobem se vodík dostal do materiálu, a tedy rozlišovat vodík vnitřní a vnější. Vnitřní vodík působí v materiálu bez přítomnosti korozního prostředí a vnitřní vodíkové zkřehnutí je způsobeno vodíkem, který byl pohlcen v materiálu během výroby, tepelného zpracování nebo různých technologických operací. Vnější vodík je prezentován atomárním vodíkem. Vodík je ve styku s povrchem kovu nebo na volném povrchu kovu uvolněn z okolního prostředí obsahujícího ionty vodíku (např. H_2O , H_2S).

V neposlední řadě je možné vodíkovou křehkost dělit na vratnou a nevratnou. Vratná vodíková křehkost je taková, při které dochází k degradaci materiálu, jen pokud existuje zdroj vodíku. Nevratná vodíková křehkost přetrvává i za předpokladu, že zdroj vodíku přestane působit [13, 14].

2.1 Pronikání vodíku do oceli

Mechanismus pronikání vodíku do materiálu je závislý na okolním prostředí, a sice závisí na tom, zda se jedná o plynné či kapalné prostředí.

2.1.1 Pronikání v plynném prostředí

Pro pronikání v plynném prostředí je důležitou podmínkou disociace vodíku na povrchu, tzn. vznik atomárního vodíku. Reakce vzniku atomárního vodíku a jeho následného pronikání do oceli jsou popsány rovnicí (1) a (2).



kde H_{ads} je atomární vodík adsorbovaný na povrchu oceli a FeH_{ads} je vodík, který pronikl do oceli.

Když vodík pronikne do oceli, vyskytuje se ve formě protonů v intersticiálních polohách krystalové mřížky, kde dochází k jeho interakci s mrakem vodivostních elektronů kovu. Pokud jsou v oceli přítomny dutiny mající dostatečný objem, aby mohlo dojít k rekombinaci vodíku, může se vodík vyskytovat také v podobě molekul. Míra pronikání vodíku do oceli v plynném prostředí je dána stavem povrchu oceli, složením plynného prostředí, přítomností příměsí a nečistot [13].

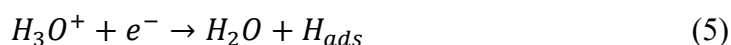
2.1.2 Pronikání v kapalném prostředí

Mezi kapalném prostředí se řadí i takové plynné prostředí, které má určitý podíl vlhkosti. Jedná se tedy o takové prostředí, v kterém je možné aplikovat procesy elektrochemické koroze.

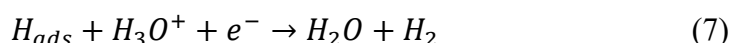
Procesy elektrochemické koroze jsou vyjádřeny anodickou rovnicí (3) a katodickou rovnicí (4).



kde M je kov, X je určitá součást prostředí, ve které může dojít k redukci. Katodickou reakci v kyselém vodném prostředí je možné zapsat pomocí rovnice (5). Vodík zde není přítomen v podobě iontu H^+ , ale jako hydroxidový iont H_3O^+ .



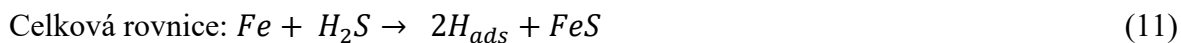
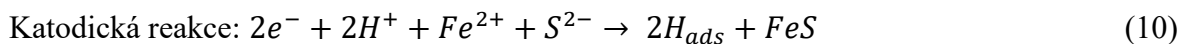
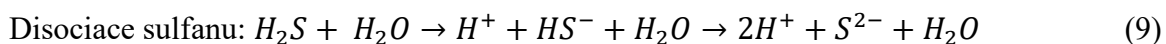
Rovnice (5) tedy znázorňuje pronikání vodíku na povrch oceli. Po proniknutí vodíku na povrch oceli následují reakce, ve kterých dochází ke vzniku molekul vodíku, jde tedy o chemickou rekombinaci (6) a elektrochemickou rekombinaci (7).



Platí zde předpoklad, že čím menší množství atomárního vodíku se přemění na molekuly, tím větší množství atomů vodíku může proniknout do materiálu [13].

2.2 Vodíková křehkost ocelí v prostředích obsahujících sulfan (H₂S)

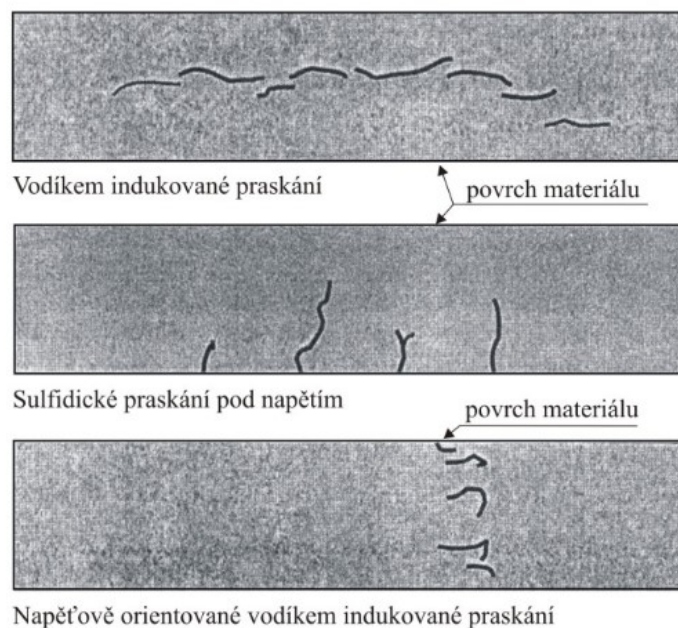
Některé výrobky z ocelí jsou vystaveny vlhkému kyselému prostředí s určitým podílem sulfanu (H₂S). Vodík ze sulfanu může proniknout do materiálu a způsobit tak jeho degradaci. Aby došlo k disociaci sulfanu, musí být přítomen určitý podíl vlhkosti. Disociaci sulfanu za přítomnosti vody popisují následující rovnice:



V prostředí sulfanu může u uhlíkových a nízkolegovaných ocelí dojít ke třem degradačním procesům, při kterých dochází ke vzniku trhlin v materiálu:

- a. *vodíkem indukované praskání* (HIC –hydrogen induced cracking)
- b. *sulfidické praskání pod napětím* (SSC –sulphide stress cracking)
- c. *napětově orientované vodíkem indukované praskání* (SOHIC –Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking).

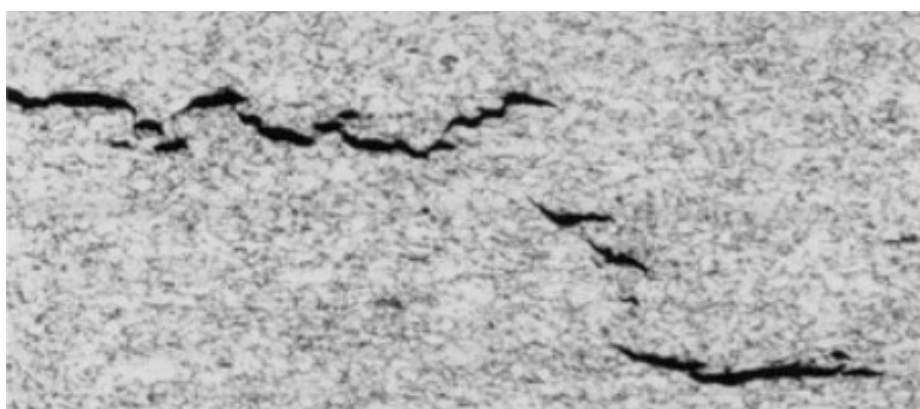
Charakter trhlin při jednotlivých degradačních procesech je znázorněn na Obrázku 5.



Obrázek 5: Trhliny při degradačních procesech [14]

2.2.1 Vodíkem indukované praskání (HIC)

Vodíkem indukované praskání je postupné vnitřní praskání typické u potrubí a plechů z uhlíko-manganové oceli s nižší pevností v tahu (<550 MPa), používaných jako tlakové nádrže v ropných rafinériích. Toto praskání vzniká v přítomnosti vodíku bez vnějšího zatěžování. Trhliny mohou tvořit na metalografických výbrusech charakteristické stupně, viz. Obrázek 6.



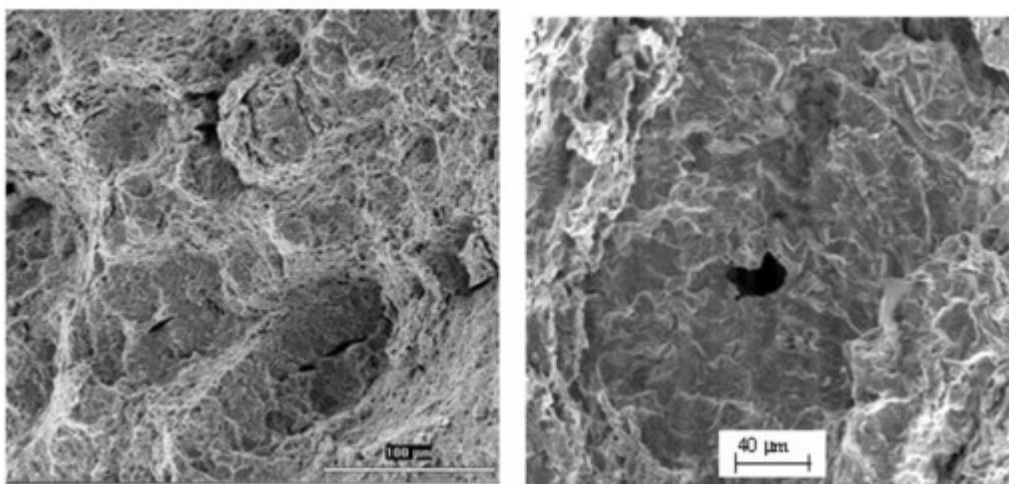
Obrázek 6: Charakter trhlín u vodíkem indukovaného praskání (HIC) [15]

Jsou-li trhliny v blízkosti povrchu, mohou se na povrchu jevit jako puchýře. Vznik trhlín vysvětluje teorie vnitřních pnutí, kdy vodík přítomný v oceli, díky elektrochemickým reakcím, rekombinuje v místech kovové matrice, kde vyvolává vysoké pnutí, čímž může dojít ke vzniku

trhlin. Trhliny vznikají nejčastěji na rozhraní nekovových vměstků, precipitátů a kovové matrice nebo na segregáčních pásech v oceli. Odolnost ocelových výrobků proti vzniku trhlin (HIC) je popsána v normě ČSN EN 10229: *Hodnocení odolnosti ocelových výrobků vzniku trhlin indukovaných vodíkem (HIC)*. Konkrétně se v normě nachází postup na zrychlenou korozní zkoušku, díky které je možné zhodnotit odolnost oceli proti tvorbě trhlin indukovaných vodíkem [14].

2.2.2 Sulfidické praskání pod napětím (SSC)

Vyskytuje se u materiálů, které se vyznačují střední nebo vyšší pevností v tahu a jsou namáhány vnějším namáháním. Degradace materiálu působením sulfidického praskání pod napětím je tedy kombinace působení tahového napětí na materiál a prostředí, v kterém je obsažen sulfan. Vodíkovou křehkost způsobuje atomární vodík, který se získá disociací sulfanu, a současně s působením tahového napětí způsobuje iniciaci a růst trhlin. SSC je závislé na pevnosti materiálů, respektive materiál je náchylnější k SSC se zvyšující se pevností materiálu a výskytem lokálně tvrdších oblastí ve struktuře oceli. Specifickým projevem SSC je tvorba „rybích ok“ okrouhlé kvazi-štěpné oblasti, v jejichž středu se nachází nekovový vměstek, který inicioval poškození materiálu [14]. Tvorba rybích ok je patrná na Obrázku 7.



Obrázek 7: Tvorba rybích ok na oceli X60 [14]

2.2.3 Napětově orientované vodíkem indukované praskání (SOHIC)

SOHIC se objevuje v oblasti svarových spojů po tepelné aplikaci. Vzniklé trhliny jsou rovnoběžné s povrchem, rozmístěny v řadě nad sebou a často propojeny úseky kolmými k povrchu materiálu. Trhliny vznikají pravděpodobně díky změkčeným zónám v tepelně

ovlivněných oblastech, které se žíhaly mezi teplotami A_{c1} a A_{c3} . Za spolupůsobení vnějšího zatěžování může dojít k namáhání oblastí nad mezí kluzu, čímž mohou vznikat trhliny, a to díky interakci vodík-plastická deformace [14].

2.3 Teorie vodíkové křehkosti

Z důvodu nemožnosti aplikování univerzální teorie na všechny případy degradace ocelí vzniklé působením vodíku, existuje větší množství teorií, které se snaží vysvětlit podstatu vzniku vodíkové křehkosti. Mezi nejznámější teorie vodíkové křehkosti patří – teorie vnitřního pnutí, teorie povrchově aktivních účinků vodíku, dekohezní teorie, teorie kritické koncentrace vodíku a teorie interakce vodík – plastická deformace [13].

2.3.1 Teorie vnitřního pnutí

Teorie vnitřního pnutí je nejstarší teorie, která popisuje mechanismy vedoucí k degradaci materiálu díky působení vodíku. Podstatou této teorie je předpoklad, že atomární vodík je jako intersticiální prvek rozpuštěn v kovové matici, kde se shlukuje na určitých potenciálních místech. Tato místa nejsou náhodná, ale jsou dána vhodnými podmínkami k rekombinaci vodíku na molekulární vodík. Nejčastějšími místy pro rekombinaci vodíku jsou rozhraní nekovových vměstků a kovové matrice, hranice zrn, respektive segregáčnící pásy. Vznik molekulárního vodíku vyvolává vysoká lokalizovaná pnutí. Tato pnutí mohou překonat mez kluzu i mez pevnosti a může dojít ke vzniku trhlin. Teorie vnitřního pnutí se uplatňuje v případech, kde je předpoklad pro vznik molekulárního vodíku. Je základem pro popis vodíkem indukovaného praskání v prostředí sulfanu [13].

2.3.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku

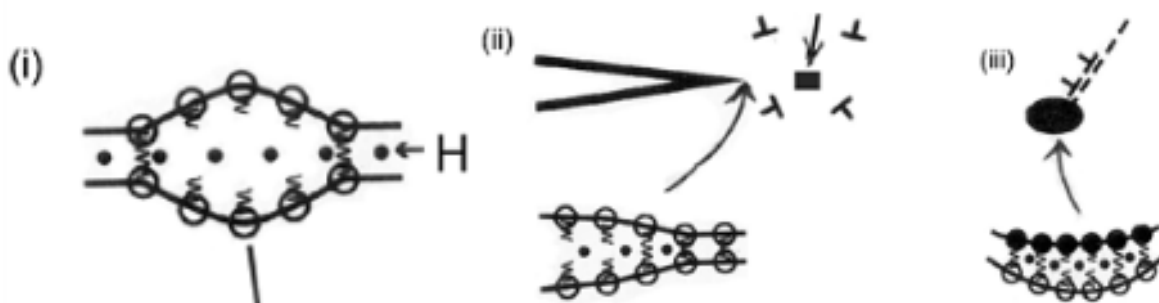
Podle této teorie je příčinou vzniku vodíkové křehkosti adsorpce vodíku na povrchu vznikající lomové plochy. Adsorpce vodíku vede ke snížení povrchové volné entalpie kovové soustavy, což má za následek snížení lomového napětí podle Griffina energetického kritéria. Jestliže je absorbovaný vodík obsažen na lomových površích, tak působící lomové napětí je nižší, než kdyby vodík přítomen nebyl. Jedná se však spíše o okrajovou teorii, která nebývá příliš uváděna [13, 16].

2.3.3 Dekohezní teorie

Dekohezní teorie vychází ze dvou předpokladů, a to, že přítomnost rozpuštěného vodíku vede v oceli k poklesu kohezní pevnosti, a že vodík se přednostně koncentruje před čelem mikrotrhlin přítomných v materiálu, kde je vysoká úroveň hydrostatického napětí. Díky poklesu kohezní pevnosti dochází na těchto místech k rozvoji mikrotrhlin. Rovněž může dojít k opakování tohoto procesu, což znamená, že vodík bude difundovat před nové čelo trhliny a v tomto místě tedy dojde opět ke snížení kohezní pevnosti [13, 15, 17].

Na Obrázku 8 jsou znázorněna potenciální místa akumulace vodíku:

- I. znázorňuje dislokační stínění na špičce trhliny, tzn. dislokace, které se nacházejí v blízkosti čela trhliny a mohou způsobit snížení hnací síly trhliny.
- II. místa maximálního hydrostatického napětí
- III. hranice zrn a fázové hranice na špičce trhliny [18].



Obrázek 8: Potenciální místa akumulace vodíku [18]

2.3.4 Teorie kritické koncentrace vodíku

Teorii poprvé publikoval Pressauyre [13], který v ní jako první vyjádřil souvislost mezi vodíkovou křehkostí ocelí a mikrostrukturou materiálu. Teorie kritické koncentrace vodíku vychází ze dvou skutečností:

- a) Zprvu je vodíková křehkost lokální problém, který souvisí s přítomností potenciálních míst, defektů a vodíkových pastí v materiálu.
- b) V různých částech materiálu můžeme definovat lokální koncentrace vodíku (c_H) a kritické koncentrace vodíku (c_K). V místech, kde bude překročena hodnota kritické koncentrace vodíku (c_K), dojde ke vzniku trhlín [13].

2.3.5 Teorie interakce vodík – plastická deformace

Teorie vychází z předpokladu, že v materiálu probíhají interakce mezi vodíkem a dislokacemi a je možný transport vodíku mezi dislokacemi.

Podle této teorie existují dva mechanismy, ke kterým může dojít díky působení vodíku:

- a) zvýšení kritického skluzového napětí, snížení mobility dislokací a snížení plasticity oceli
- b) snížení kritického skluzového napětí, zvýšení mobility dislokací a zvýšení plasticity (lokální) oceli

Do začátku 70. let převládaly názory, které předpokládaly, že vodík snižuje mobilitu dislokací, a tedy snižuje plasticitu ocelí. Od 70. let se však tento názor začal obracet ve prospěch myšlenky, že vodík zvyšuje mobilitu dislokací a tím i plasticitu oceli [13].

První, kdo prezentoval teorii, která předpokládala, že vodík může zvyšovat plasticitu oceli, byl Beachem v roce 1972. Pomocí krutových zkoušek zjistil, že vodík, který je rozpuštěný před čelem trhliny může usnadnit jakýkoliv deformační proces. Pozornost zaměřil na interakci mezi vodíkovou atmosférou a dislokacemi, přičemž tato teorie je primárně využívána k pochopení plastické stopy na lomových plochách, jako je důlkový lom v hydrogenovaných slitinách [13, 18]. Sojka ve své práci *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti* [13] cituje Beachema, který se domnívá, že i vznik křehkých lomů za vlivu vodíku při nízkém napětí je důsledkem vysoké, silně lokalizované deformace před čelem trhliny. Z tohoto důvodu Beachem zavedl termín *Hydrogen Assisted Cracking*, tedy praskání za přispění vodíku, místo pojmu *Hydrogen Embrittlement*, vodíková křehkost. Pro teorii, která předpokládá, že vodík přispívá ke zvýšení plasticity oceli, se vžil název *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* – HELP [13].

Druhým významným představitelem této teorie byl Lynch. Lynch ve svých výzkumech srovnává růst trhlín u různých druhů slitin, konkrétně hliníkových, titanových, slitin niklu, hořčíku, vysokopevných ocelí, v různých inertních prostředích (voda, vodík, roztavené kovy). Dospěl k závěru, že v případě vodíku dochází k praskání v důsledku adsorbce vodíku na čelech trhliny. Tento vodík usnadňuje vznik a pohyb dislokací na čele trhliny a ulehčuje koalescenci trhliny s dutinami, které se vytvářejí před čelem trhliny. Lynch tak navrhl mechanismus adsorbčně indukovaného procesu lokalizovaného skluzu (adsorption-induced localiseh-slip process) [13, 18].

Existuje několik jevů, které potvrzují platnost HELP teorie:

- 1) „*In situ*“ TEM experiment. Představitelé výzkumných pracovníků jako Birnbaum, Robertson a Sofronis [18] přímo pozorovali zvýšenou dislokační mobilitu za přítomnosti vodíku. Zjistili, že vodík nejen indukuje pohyb stacionárních dislokací, ale také zvyšuje rychlost nukleace dislokací. Jakmile je plynný vodík odstraněn, dochází k dislokačnímu pohybu v opačném směru. Tyto výsledky byly závislé spíše na čistotě materiálu a tlaku plynného vodíku, než na krystalové struktuře (BCC a FCC) a typu dislokace.
- 2) Pole směru skluzu a vysoká dislokační hustota v blízkosti povrchu trhliny.
- 3) Změkčující účinek. Vodík může snížit mez kluzu materiálu, což závisí na typu krystalu, čistotě materiálu, rychlosti deformace a teplotě. Například změkčující účinek indukovaný vodíkem je zřejmý při nízkých teplotách a nízké rychlosti deformace pro monokrystalické Fe, zatímco pro Al je zanedbatelný.
- 4) Elastická teorie stínění. Vodík omezuje interakce dislokací na krátkou vzdálenost a umožňuje jejich snadnou migraci. Tento stínící efekt je závislý na typu dislokace a teplotě. Dále je vodíkem indukovaný stínící účinek u hranové dislokace mnohem silnější než u šroubové dislokace. U ocelí je tento účinek pozorován v teplotním rozmezí od 180 do 200 ° C [18].

2.4 Vodíkové pasti

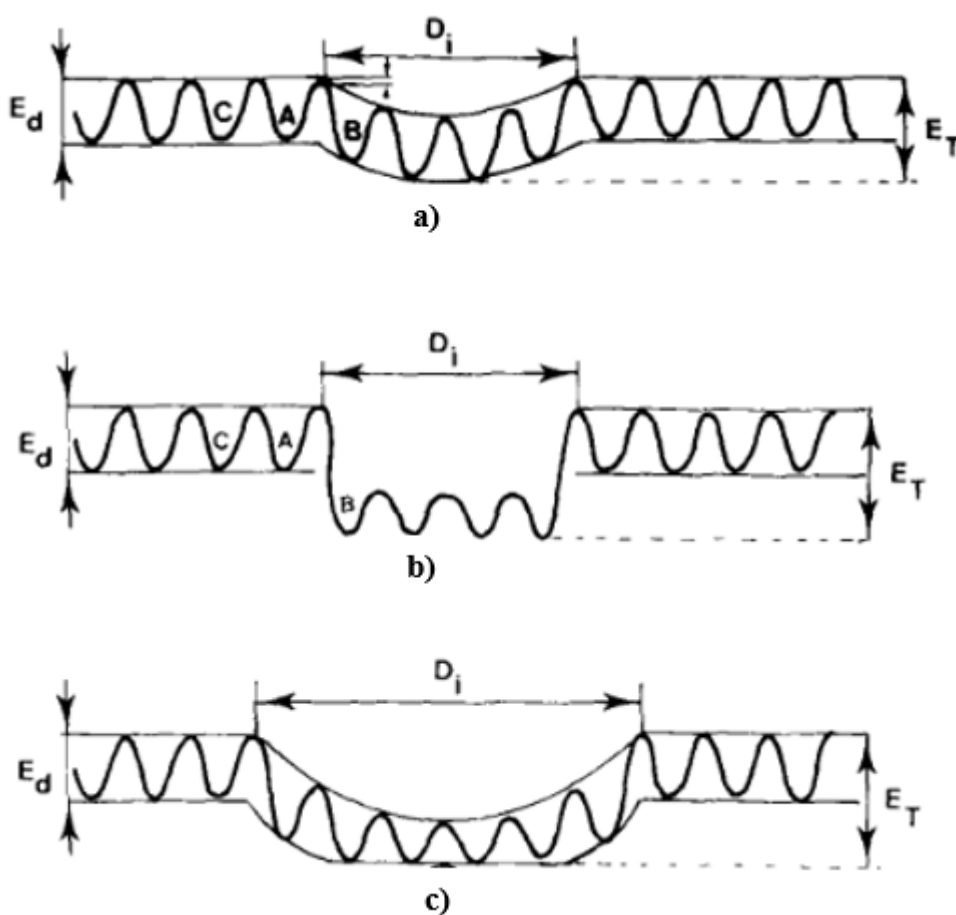
Vodík není v konstrukčních ocelích vyloučen rovnoměrně, ale je možné nalézt místa s jeho vyšší, popřípadě nižší koncentrací. Lokálně vyšší koncentrace vodíku jsou označovány jako vodíkové pasti. Vodíkové pasti lze definovat z termodynamického hlediska jako místa se sníženým chemickým potenciálem vodíku. Z kinetického hlediska se pak jedná o místa, ve kterých je vyšší pravděpodobnost, že přeskočí atom vodíku ve směru intersticiální poloha → past, než ve směru opačném [13].

Sojka ve své práci *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti* [13] uvádí rozdělení vodíkových pastí (podle Brass a Chene), které je následující:

- a. Umístění pastí – pasti vnitřní a povrchové
- b. Původ pastí – patří zde různé druhy interakcí – elektronická, chemická nebo elastická
- c. Charakter pastí – přitažlivé, fyzikální, smíšené
- d. Interakční energie – reverzibilní a ireverzibilní
- e. Velikost pastí – bodové, čarové, plošné, objemové

Pressouyre [19] ve svém výzkumu vysvětluje rozdíl mezi charakterem jednotlivých pastí a jejich energií (Obrázek 9). Pasti dělí na přitažlivé, fyzikální a smíšené. U pasti přitažlivé dochází k poklesu potenciálu (energie) vodíku postupně (Obrázek 9a), naopak u pasti fyzikální k němu dochází náhle (Obrázek 9b). Místa, kde se kombinují obě tyto možnosti, označil jako smíšené pasti (Obrázek 9c) [13,19].

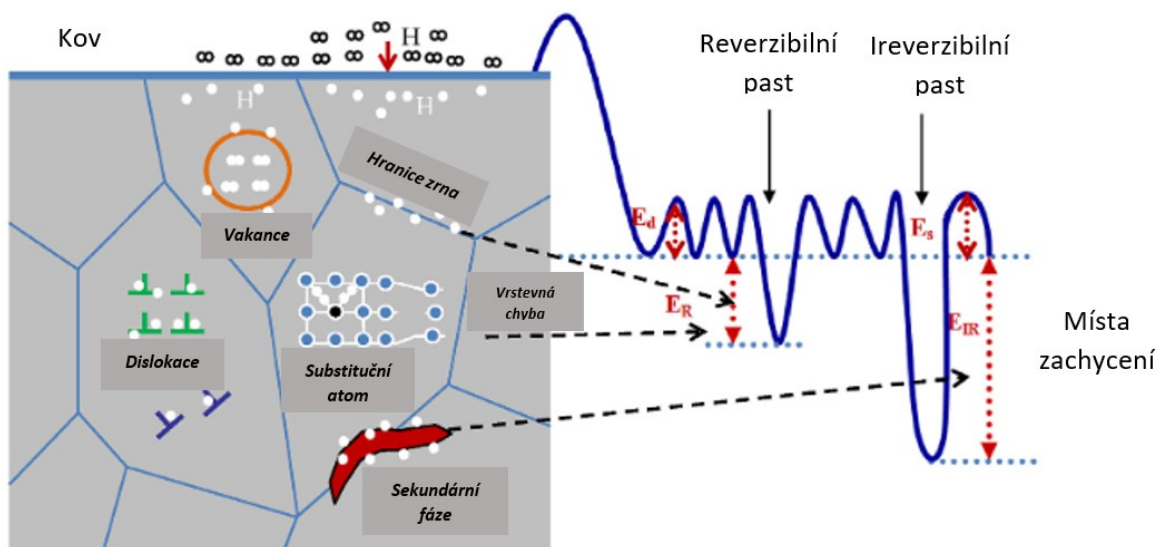
Rozdíl mezi přitažlivými a fyzikálními pastmi je dán tím, jak snadno může vodík danou past opustit. Z přitažlivé pasti do intersticiální polohy může vodík přeskočit, když mu bude poskytnuto jen malé množství energie. Aby vodík přeskočil z fyzikální pasti, musí mu být dodána mnohem větší energie [13].



Obrázek 9: Schéma energetických kroků nezbytných k difúzi atomu vodíku kovovou mřížkou, v některých konkrétních případech: a) přitažlivé pasti, b) fyzikální past, c) smíšená past [19]

Další významné rozdělení je na pasti reverzibilní (vratné) a ireverzibilní (nevratné). Vratné pasti jsou takové, v kterých může vodík, bez výraznějšího dodání většího množství energie, přeskočit zpět do intersticiální polohy. Naopak u nevratných pastí k takovému přeskočení nedojde. Za normální teploty se většina pastí řadí k úplně nebo částečně reverzibilním.

Ireverzibilní pasti mohou tvořit za normální teploty např. rozhraní částic TiC, dutiny, póry, trhliny, v kterých dochází k rekombinaci vodíku [13].



Obrázek 10: Fyzikální podstata zachycování vodíku a klasifikace reverzibilních a ireverzibilních pastí [20]

Na Obrázku 10 je znázorněna energie reverzibilních a ireverzibilních pastí (E_R , E_{IR}) a možnosti jejich výskytu. Matematický model, který popisuje sílu pasti je založen na kinetické desorpci vodíku. Tento jev lze vyjádřit schématickou rovnicí [20]:

$$[H] + T_S = HT_S \quad (12)$$

$[H]$ koncentrace difúzního vodíku

T_S past

HT_S koncentrace vodíku v pasti

Výskyt vodíkových pastí má výrazný vliv na chování materiálu v přítomnosti vodíku. Mezi důsledky vodíkových pastí se řadí zdánlivé zvýšení rozpustnosti vodíku v materiálech, snížení zdánlivého koeficientu difúze vodíku, změna kinetiky pronikání vodíku do materiálu. Může také dojít ke zvýšení lokální koncentrace vodíku v materiálu, což může následně vést ke vzniku defektů [13].

2.5 Vliv materiálových a mechanických vlastností na vodíkovou křehkost

Důležitými parametry, které mohou ovlivnit odolnost ocelí vůči degradaci způsobené vodíkem, jsou především chemické složení oceli, její pevnostní úroveň a mikrostruktura.

2.5.1 Vliv chemického složení oceli

Na odolnost ocelí vůči působení vodíku mají negativní vliv prvky, které se díky tomu označují jako škodlivé. Jsou to například prvky, které vytvářejí oxidické vměstky – kyslík a hliník. Díky schopnosti segregace na hranicích zrn, se do této kategorie řadí také síra a fosfor. Síra ale rovněž může mít pozitivní vliv na odolnost vůči vodíkové křehkosti. A to ve formě jemných globulitických částic (docíleno kontrolou vměstkovitosti) MnS a extrémně nízkého (okolo 0,001 %) nebo intermediálního (mezi 0,008 – 0,012 %) podílu síry.

Prvky, které přispívají k odolnosti vůči vodíkové křehkosti, jsou karbidotvorné prvky, konkrétně chrom, molybden a vanad. Tyto prvky mohou vytvářet jemné disperzní karbidy, které fungují jako vodíkové pasti. Principem je, že tyto jemné precipitáty na sebe váží vodík, ale díky jejich vyššímu podílu a jemnosti je mezi nimi vodík rovnoměrněji a v menším objemovém podílu přerozdělen, čímž nedochází k významnější lokalizované koncentraci vodíku, a tím se také snižuje potenciální pravděpodobnost vodíkového zkřehávání.

V prostředí sulfanu má kladný vliv na odolnost proti vodíkové křehkosti měď. Ta vytváří na povrchu oceli ochranný film sulfidu mědi [13].

2.5.2 Vliv pevnostní úrovně

Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti je nepřímo úměrná s její pevností. Tedy, čím vyšší je pevnostní úroveň oceli, tím nižší je její odolnost vůči vodíkové křehkosti. Nejméně odolnou je skupina ocelí s pevností vyšší než 1000 MPa. Zvýšené množství vodíku u těchto ocelí vede ke změně mikromechanismu porušení, kdy je možné pozorovat především křehký lom (interkrystalický nebo transkrystalický) [13].

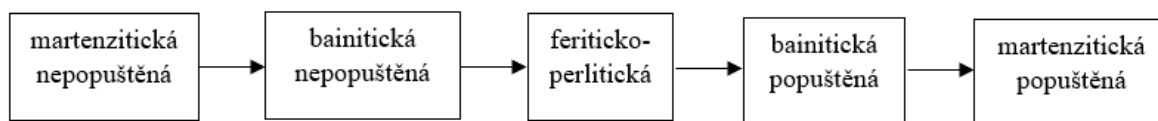
2.5.3 Vliv mikrostruktury

Mikrostruktura výrazně ovlivňuje odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti. Z hlediska mikrostruktury je důležitý vliv základní strukturní složky, nekovových vměstků, částic sekundárních fází a stavu hranic zrn.

a. Vliv základních strukturních složek

Austenitická struktura je nejodolnější vůči vodíkové křehkosti, naopak všechny oceli, které nemají austenitickou strukturu, více či méně podléhají vodíkovému zkřehnutí [21].

Struktura oceli ovlivňuje odolnost vůči vodíkové křehkosti v pořadí, jak je uvedeno na Obrázku 11, přičemž martenzitická nepopuštěná ocel patří k nejméně odolným.



Obrázek 11: *Odolnost vybraných struktur vůči vodíkové křehkosti*

Nepopuštěné struktury vykazují nižší odolnost vůči vodíkovému zkřehávání díky tomu, že mohou jako pasti mít velké množství vodíku a současně jsou to oblasti s vysokou pevností, kde je vysoká úroveň vnitřního pnutí. Popouštění má pozitivní vliv na odolnost vůči vodíkové křehkosti, a to díky tomu, že při popouštění dochází ke snížení vnitřního pnutí v materiálu a k poklesu jeho tvrdosti. Současně mohou vznikat karbidické fáze, které mohou sloužit jako vodíkové pasti [13].

b. Vliv nekovových vměstků

Z hlediska působení nekovových vměstků na odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti hrají důležitou roli určité vlastnosti nekovových vměstků. Konkrétně se jedná o typ vměstků, jejich tvar, velikost, množství a rozložení v matrici. U typu vměstků je důležitým parametrem hodnota aktivační energie vodík – nekovový vměstek. Nekovové městky jsou brány jako vodíkové pasti. U tvaru nekovových vměstků je důležitý fakt, že hrubé vměstky jsou méně odolnější než drobné, díky vyšší koncentraci vodíku, což může vést k zvýšení vnitřního pnutí.

Vměstky, které nejvíce ovlivňují odolnost materiálu vůči vodíkové křehkosti jsou sulfidy manganu, a to díky několika nežádoucím vlastnostem. Sulfidy manganu jsou náchylné k tvorbě lokálního nahromadění, mají protáhlý tvar, který je nevhodný, a vyskytují se především v oblastech segregací, které jsou náchylnější k tvorbě defektů. Do ocelí, které mají být odolné vůči vodíkové křehkosti, se proto přidává silikokalcium, které má vliv na změnu tvaru vměstků, které zůstávají globulární. Naopak k nejméně škodlivým vměstkům se řadí oxidy silikátového typu [13,18].

c. Vliv částic sekundárních fází

U nízkolegovaných ocelí se jedná o částice cementitu, legovaného cementitu i částice speciálních karbidů. U sekundárních částic je důležitým parametrem míra koherence rozhraní částice – matrice. Nekoherentní rozhraní jsou považována za slabá místa.

d. Vliv stavu hranic zrn

V případě, že jsou hranice zrn znečištěny segregujícími atomy (například atomy fosforu, síry nebo cínu), tak vzrůstá náchylnost k vodíkové křehkosti.

2.6 Prevence vodíkové křehkosti

Zdroje přítomnosti vodíku v materiálu se dělí podle způsobu vzniku na: vnitřní vodík a vnější vodík. Vnitřní vodík vzniká v procesech přípravy materiálu, jako je tavení, svařování, a pokovování, zatímco vnější vodík je vodík generovaný během provozu a může být způsoben korozním prostředím, plynným vodíkem nebo plynným H_2S . V souladu s tím je prevence vodíkové křehkosti založena na dvou přístupech. První spočívá v použití povrchových úprav (např. nitridace nebo karbonizace), které se používají jako prevence vnějšího vodíkového křehnutí. Když je kovový povrch potažen filmem, je potlačen vstup vodíku do matrice a materiály pak vykazují vysokou odolnost vůči vodíkové křehkosti. Atomy uhlíku a dusíku přispívají ke stabilitě austenitu a také na povrchu zvyšují tlakové napětí, a proto upravené slitiny vykazují vysokou odolnost vůči vodíkové křehkosti. Druhým přístupem je modifikace materiálové mikrostruktury, které je dosaženo přidáním nebo vyloučením vhodných slitinových prvků a optimalizací mikrostruktury slitiny [18].

3 Vodíková křehkost oceli 34CrMo4

Ocel 34CrMo4 se používá především na výrobu vysokotlakých ocelových lahví, které se využívají pro skladování technických plynů (CNG, vodík atd.). Použití právě této oceli je dáno příznivými mechanickými vlastnostmi, které ocel vykazuje při vysokých tlacích jako je vysoká pevnost, odolnost a vodivost. Nemałym problémem u tlakových lahví vyrobených z oceli 34CrMo4 je skutečnost, že podléhají vodíkovému zkřehnutí, nejčastěji koroznímu praskání pod napětím (SSC).

Ocel 34CrMo4 je vhodná pro mikrolegování – dusíkem, vanadem, niobem nebo titanem. Tyto prvky mohou pozitivně ovlivnit odolnosti oceli vůči vodíkové křehkosti, a to díky schopnosti tvořit precipitáty, které mohou sloužit jako vodíkové pasti a mohou být tedy schopny zachytit vodík. Rovněž tyto prvky zlepšují mechanické vlastnosti oceli, například houževnatost. Na druhou stranu, díky vyššímu obsahu uhlíku a legujícím prvkům, může mikrostruktura oceli 34CrMo4 vykazovat po výrobě primárního materiálu a zejména po zpětném protlačování a protahování silné segregáční pásy, které mají negativní vliv na odolnost proti SSC [9].

3.1 Výzkumy v oblasti vodíkové křehkosti oceli 34CrMo4

V oblasti vodíkové křehkosti oceli 34CrMo4 bylo provedeno několik výzkumů. Yoon a kol. [22] se zabývali studiem odolnosti vůči vodíkové křehkosti pro dva druhy oceli 34CrMo4 s různými úrovněmi pevnosti. Výzkumem dokázali, že vyšší náchylnost k vodíkové křehkosti mají materiály s vyšší pevností. Vzorky s vysokou pevností v tahu absorbovaly více vodíku než vzorky s normální pevností v tahu. Absorbovaný vodík způsoboval vnitřní poškození – mezikrystalové praskání a puchýře. Tažnost materiálu s přítomností zmíněných defektů se snižovala se zvyšováním koncentrace vodíku ve vzorku. Koncentrace vodíku neměla prakticky žádný vliv na pevnost materiálů s vodíkem [22].

Alvino a kol. [23] zkoumali prasknutí vysokotlaké lahve, která byla vyrobena z oceli 34CrMo4 a naplněna směsí dusíku, argonu a oxidu uhličitého. Na základě mechanických zkoušek a zkoumání mikrostruktury dospěli k závěru, že díky působení atmosféry obsahující CO / CO₂ a za spolupůsobení nežádoucího množství vlhkosti došlo k lokálnímu poškození, při kterém aplikované tahové napětí vyvolalo vznik a šíření trhlin. To pak dále vedlo ke snížení houževnatosti a následnému prasknutí. Díky zkoumání lomových ploch, na kterých bylo možné nalézt místa s iniciací trhliny, její pomalé šíření a oblast konečného prasknutí výrobku, usoudili že se jedná o korozní praskání pod napětím [23].

Čížek a Kander [1] zkoumali prasklé vzorky ve vodíkovém prostředí, které porovnávali s referenčním vzorkem na vzduchu. Zjistili, že je-li vzorek vystaven vysokotlakému vodíkovému prostředí, tak dochází k výraznému poklesu faktoru intenzity napětí. Rovněž potvrdili náchylnost vysokopevných ocelí k vodíkovému křehnutí [1].

Kučera a Mazancová [8] zkoumali odolnost proti korozi u oceli 34CrMo4 působením sulfidového napětí po zrychleném procesu chlazení pod teplotou Ar3 (první režim byl založen na ochlazení na vzduch na 420 °C a následném ochlazení v kalici lázni, druhý režim byl chlazen na vzduchu na 460 °C, poté bylo v obou případech provedeno žhání ke zmírnění vnitřního pnutí). K dosažení požadovaných parametrů mechanických vlastností a současně příznivé odolnosti proti korozi použili kombinaci různých typů tepelného zpracování v kombinaci se zrychleným procesem chlazení z teploty Ar3, díky čemuž bylo dosaženo homogennější mikrostruktury s omezeným segregačním pásováním, které vzniklo v důsledku obráceného protlačování a protahování. Dospěli k závěru, že doba načítání SSC do selhání obou sad nevedla k významným rozdílům. Ve své práci rovněž uvádějí dva způsoby, kterými lze dosáhnout vysoké odolnosti vůči SSC. Prvním způsobem je zajištění homogenní disperze velmi jemných inkluzí a precipitátů, které působí jako vodíkové pasti. Druhým způsobem je snížení přítomnosti inkluzí na minimální možné úrovni a zmenšení velikosti zrna agresivnějším procesem tváření, aby se vytvořily podmínky pro maximální redistribuci vodíkových iontů a / nebo atomů na hranicích zrn a dislokacích [8].

3.2 Zkoušky vysokotlakých lahví vůči vodíkové křehkosti

Pro zajištění bezpečného provozu láhve ve vysokotlakém vodíkovém prostředí je nutné splnit širokou škálu požadavků stanovených normou, včetně chemických analýz, mechanických vlastností stanovených tahovou zkouškou, Charpyho zkoušky rázem, zkoušky ohybem, zkoušky zploštění, metalografické analýzy a také nedestruktivní ultrazvukové testování. Kromě těchto základních zkušebních metod je užitečná znalost únavového a lomového chování v prostředí čistého vodíku za vysokého tlaku. Evropská norma EN ISO 11114-4 *Lahve na přepravu plynů* předepisuje několik zkušebních metod, které vycházejí ze statického nebo dynamického zatížení zkušebních vzorků ve vodíkovém prostředí [24].

Metody pro hodnocení odolnosti materiálu proti vodíkové křehkosti jsou popsány v normě ČSN EN ISO 11114-4 *Lahve na přepravu plynů – Kompatibilita materiálů lahve a ventilu s plynným obsahem – Část 4: Zkušební metody pro výběr ocelí odolných proti vodíkovému křehnutí* [25].

1) **Metoda A** (zkouška disku)

Zkušební vzorek ve tvaru disku je vystaven rostoucímu tlaku plynu konstantní rychlostí do prasknutí. Vodíková křehkost je pak vypočítána porovnáním tlaků potřebných na roztržení vzorku za přítomnosti vodíku (p_{H_2}) s tlaky potřebnými na roztržení vzorku za přítomnosti helia (p_{He}) – p_{He}/p_{H_2} . Čím nižší je poměr, tím méně bude ocel křehká.

2) **Metoda B** (mechanická zkouška lomem)

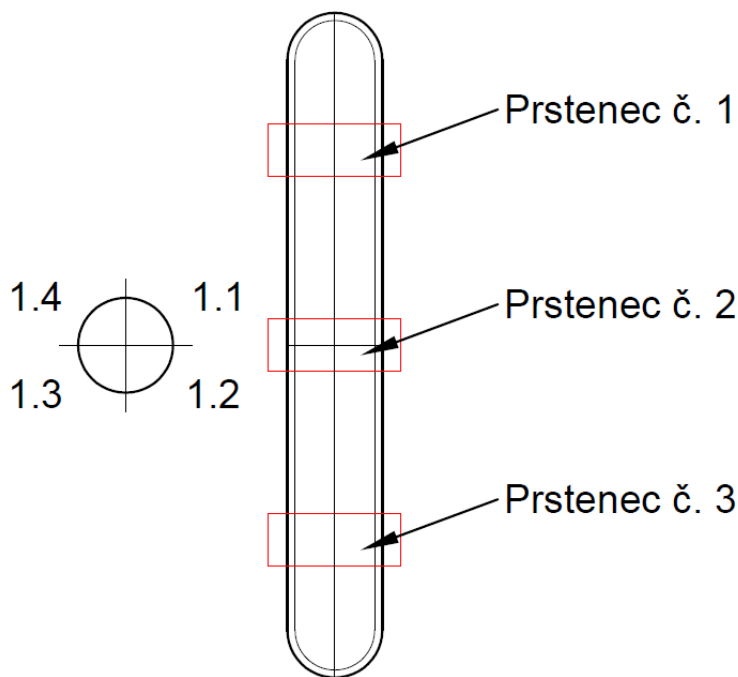
Metoda stanovuje prahový faktor intenzity napětí pro náchylnost k praskání kovových materiálů v plynném vodíku (nebo jiných křehkých plynech). Zkouška zahrnuje vzorek obsahující obrobený zářez. Tento zářez je prodloužen únavovým praskáním a poté vystaven přírůstkově rostoucímu tahovému zatížení během vystavení tlakovému plynnému vodíkovému prostředí. Cílem je kvantifikovat podmínky, za kterých může dojít k environmentálnímu šíření trhlin. Pokud vzorky vyhoví požadavkům zkoušky, je materiál charakterizován jako vhodný pro plynové lahve naplněné stlačeným vodíkem.

3) **Metoda C** (zkoušební metody na stanovení odolnosti proti záměrně způsobenému křehkému porušení ocelových lahví)

4 Experimentální část

4.1 Odběr vzorků

Byly dodány vzorky pro mechanické a metalografické zkoušky dutého tělesa po expozici vysokotlakého vodíku (1000 barů) z oceli 34CrMo4, které má průměr 229 mm a tloušťku stěny 34 mm a dutého tělesa po expozici vysokotlakého vodíku (500 barů) z oceli 34CrMo4 o průměru 267 mm a tloušťce stěny 18,8 mm. Prstence č. 1 a 3 pro odběr musí být umístěny ve stejné vzdálenosti ode dna, prstenec č. 2 je umístěn symetricky ve středu válcové části. Každý ze segmentů byl následně rozdělen 4 x po 90° (viz. Obrázek 12). Pro potřeby diplomové práce byly použity pro měření mechanických vlastností vzorky z prstence číslo 1. a 3, pro 500 i 1000 barů. Pro stanovení metalografických zkoušek byly odebrány vzorky z 2. prstence 1000 barového dutého tělesa a pro fraktografickou analýzu vzorky po KCV z 1. prstence dutého tělesa po expozici vysokotlakým vodíkem (500 barů) s 51 J/cm² a z 1. prstence dutého tělesa po expozici vysokotlakým vodíkem (1000 barů) s 63 J/cm².



Obrázek 12: Rozdělení duté nádoby na požadované prstence

V každém z dílčích prstenců byly odebrány vždy 4 sady těles (1 sada = 3 tělesa) pro zkoušku vrubové houževnatosti (byla realizována dle ČSN EN ISO 148-1), dále pro tahové zkoušky o délce 50 mm (testovány dle ČSN EN ISO 6892-1) a pro měření tvrdosti HBW dle normy

ČSN EN ISO 65061. Z okraje každého prstence byly odebrány vzorky pro SSC zkoušky, které byly provedeny podle NACE TM 0177-96, met. A. Z prstence 2 byla odebrána tělesa o rozměrech 15x15xtloušťka mm pro metalografická hodnocení. Pro stanovení velikosti zrna se vycházelo z normy ČSN EN ISO 643 a kontrola čistoty byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 4967. K měření mikrotvrdosti (pomocí poloautomatického mikrotvrdoměru LECO 2000, který je vybavený programem na měření tvrdosti se zatížením od 10 g až po 1 kg) byla použita česká technická norma ČSN EN 6507-1. Studium mikrostruktury bylo realizováno pomocí světelného mikroskopu Olympus IX 70 a řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-6490 LV vybaveného RTG analyzátozem EDA pro mikro fraktografický rozbor, chemické analýzy různých přítomných částic, resp. fází, RTG mapy atd., který byl také využit pro mikrofraktografickou analýzu vybraných vzorků provedených zkoušek vrubové houževnatosti.

5 Výsledky a jejich analýza

5.1 Základní mechanické vlastnosti

Na vzorcích z dutého tělesa, které byly odebrány podle Obrázku 12, bylo provedeno hodnocení základních mechanických vlastností po působení vysokotlakého vodíku (1000 a 500 barů). Jmenovitě se jedná o stanovení meze kluzu, meze pevnosti, tažnosti a vrubové houževnatosti podle Charpyho. Naměřené hodnoty byly porovnávány s požadovanými hodnotami, které jsou zaznamenány v Tabulce 5.

Tabulka 5: Požadované hodnoty mechanických vlastností

Teplota [°C]	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Pevnost v tahu R_m [MPa]	Tažnost A [%]
20	min. 715	840–950	16

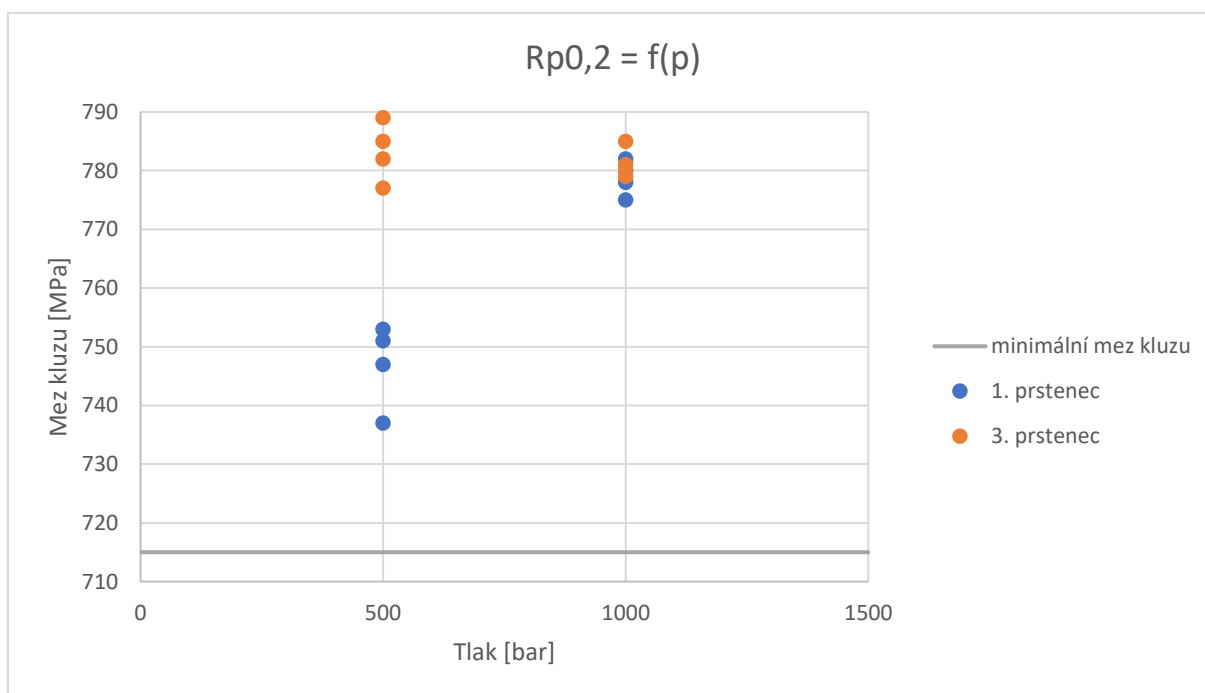
V Tabulce 6 a 7 jsou uvedeny naměřené hodnoty meze kluzu, pevnosti v tahu a tažnosti po expozici vysokotlakého vodíku 500 a 1000 barů.

Tabulka 6: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 z 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 500 barů

Vzorek	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Pevnost v tahu R_m [MPa]	Tažnost A [%]
1-1	751	898	20,6
1-2	753	894	23,2
1-3	747	885	22,5
1-4	737	896	24,0
3-1	782	895	22,8
3-2	789	904	21,6
3-3	777	890	21,4
3-4	785	899	22,2

Tabulka 7: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 z 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 1000 barů

Vzorek	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Pevnost v tahu R_m [MPa]	Tažnost A [%]
1-1	782	905	20,4
1-2	780	907	19,2
1-3	778	903	18,8
1-4	775	900	19,2
3-1	780	905	20,8
3-2	781	906	20,4
3-3	785	906	21,4
3-4	779	903	21,6

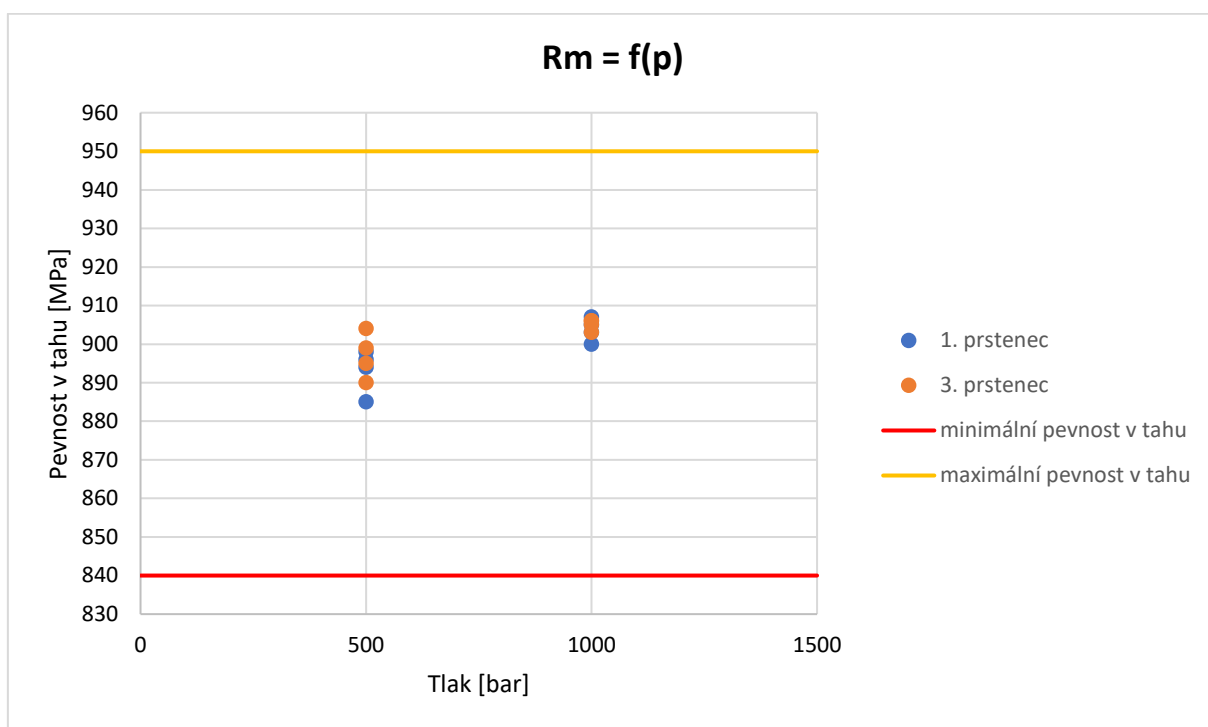


Obrázek 13: Graf závislosti meze kluzu na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec

Na Obrázku 13 je znázorněn graf závislosti meze kluzu na tlaku po vysokotlakém působení. Minimální hodnota meze kluzu pro 500 barů u analyzovaných vzorků z 1. a 3. prstence byla 737 MPa a maximální hodnota byla 789 MPa, pro 1000 barů je to pak 775 MPa a 785 MPa. Z průměrných hodnot meze kluzu pro 500 barů 765,13 MPa a pro 1000 barů 780 MPa, lze konstatovat, že při zvýšení tlaku na 1000 barů byla zjištěna vyšší průměrná mez kluzu, a to konkrétně o 1,96 %. Hodnoty meze kluzu pro 500 barů mají větší rozptyl než pro 1000 barů, což dokazuje i směrodatná odchylka, která byla $765,13 \pm 18,90$ MPa (pro 500 barů)

a $780,00 \pm 2,74$ MPa (pro 1000 barů). Výrazná směrodatná odchylka u tlaku 500 barů je způsobena rozdíly mezi mezi kluzu pro 1. a 3. prstenec. A sice 3. prstenec dosáhl o 4,85 % vyšší hodnoty meze kluzu než 1. prstenec. Naopak při působení vysokotlakého vodíku při tlaku 1000 barů byl rozdíl u meze kluzu pro 1. a 3. prstenec prakticky zanedbatelný (rozdíl pouze 0,32 %) a rovněž naměřené hodnoty vykazovaly menší rozptyl, tedy i směrodatnou odchylku.

Z grafu dále vyplývá, že po expozici vysokotlakého vodíku byly všechny naměřené hodnoty nad požadovanou minimální hodnotou 715 MPa, a to v průměru o 50,13 MPa (7,01 %) pro 500 barů a 65 MPa (9,09 %) pro 1000 barů.

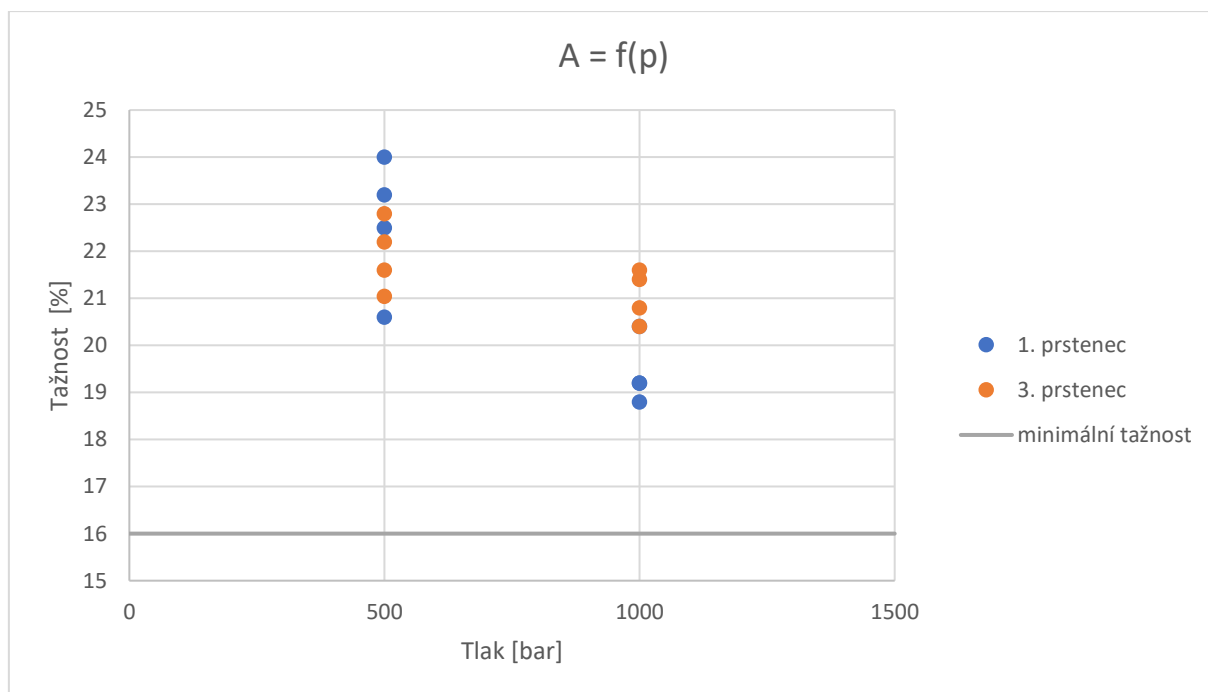


Obrázek 14: Graf závislosti pevnosti v tahu na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec

Na Obrázku 14 je znázorněn graf závislosti pevnosti v tahu na tlaku. Minimální hodnota pevnosti v tahu pro 500 barů byla 885 MPa a maximální hodnota byla 904 MPa. Pro 1000 barů to pak bylo 900 MPa a 907 MPa. Z průměrných hodnot pevnosti v tahu pro 500 barů 895,13 MPa a pro 1000 barů 904,38 MPa, lze konstatovat, že při zvýšení tlaku na 1000 barů bylo i v tomto případě zjištěno zvýšení průměrné pevnosti v tahu, a to konkrétně o 1,03 %. Hodnoty pevnosti v tahu pro 500 barů mají větší rozptyl, než pro 1000 barů, což dokládá i směrodatná odchylka, která byla $895,13 \pm 5,40$ MPa (pro 500 barů) a $904,38 \pm 2,12$ MPa (pro 1000 barů). Při podrobnějším zkoumání výsledků pro 1. a 3. prstenec lze dojít k závěru, že po

expozici vysokotlakého vodíku, ať už při tlaku 500 nebo 1000 barů nedošlo k výrazným výkyvům v pevnosti v tahu mezi jednotlivými prstenci na rozdíl od meze kluzu.

Z grafu je patrné, že po expozici vysokotlakého vodíku byly všechny naměřené hodnoty v rozmezí normovaných hodnot 840–950 MPa. Nad požadovanou minimální hodnotou 840 MPa byly naměřené hodnoty v průměru o 55,13 MPa (6,56 %) pro 500 barů a 64,38 MPa (7,66 %) pro 1000 barů.



Obrázek 15: Graf závislosti tažnosti na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec

Obrázek 15 zobrazuje graf závislosti tažnosti na tlaku. Minimální hodnota tažnosti pro 500 barů u analyzovaných vzorků z 1. a 3. prstence byla 20,6 % a maximální hodnota byla 24,0 %, pro 1000 barů to pak bylo 18,8 % a 21,6 %. Z průměrných hodnot tažnosti pro 500 barů 22,24 % a pro 1000 barů 20,23 %, lze konstatovat, že při zvýšení tlaku na 1000 barů byla hodnota tažnosti o 9,98 % nižší. Hodnoty tažnosti pro 500 barů mají nepatrně větší rozptyl než pro 1000 barů, což dokazuje i směrodatná odchylka, která byla $22,24 \pm 1,06$ % (pro 500 barů) a $20,23 \pm 0,99$ % (pro 1000 barů). Z grafu je také možné konstatovat, že u 1. i 3. prstence pro 500 barů mají naměřené hodnoty tažnosti patrnější rozptyl, než je tomu v případě 1. a 3. prstence pro 1000 barů. V obou případech (jak po expozici 500 barů, tak 1000 barů) byl u sledovaných vzorků splněn normativní požadavek na minimální tažnost tedy 16 % (u 500 barů to bylo v průměru o 6,24 % (39,00 %) a pro 1000 barů o 4,23 % (26,56 %)).

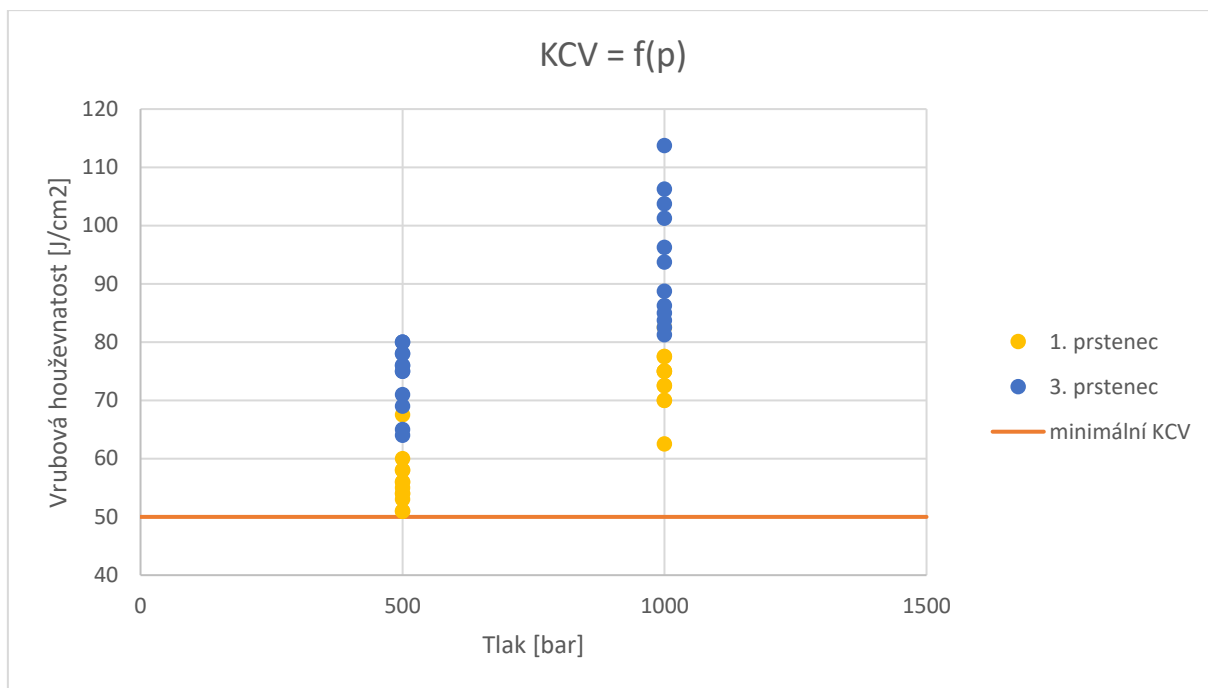
V Tabulce 8 a 9 jsou zaznamenány hodnoty z testu vrubové houževnatosti, který byl proveden při teplotě – 50 °C. Požadovaná minimální hodnota vrubové houževnatosti byla 50 J/cm².

Tabulka 8: Hodnoty vrubové houževnatosti KCV pro 1. a 3. prstenec po vysokotlakém působení 500 barů

Vzorek	KCV [J/cm ²]	Vzorek	KCV [J/cm ²]
1-1		3-1	
I.	59	I.	78
II.	54	II.	75
III.	51	III.	75
1-2		3-2	
I.	55	I.	76
II.	56	II.	78
III.	54	III.	71
1-3		3-3	
I.	58	I.	80
II.	56	II.	76
III.	58	III.	80
1-4		3-4	
I.	51	I.	65
II.	53	II.	69
III.	60	III.	64

Tabulka 9: Hodnoty vrubové houževnatosti KCV pro 1. a 3. prstenec po vysokotlakém působení 1000 barů

Vzorek	KCV [J/cm ²]	Vzorek	KCV [J/cm ²]
1-1		3-1	
I.	67,5	I.	101,25
II.	62,5	II.	106,25
III.	70	III.	93,75
1-2		2-2	
I.	75	I.	85
II.	75	II.	81,25
III.	72,5	III.	82,5
1-3		3-3	
I.	75	I.	113,75
II.	72,5	II.	96,25
III.	70	III.	103,75
1-4		4-4	
I.	77,5	I.	88,75
II.	82,5	II.	86,25
III.	77,5	III.	83,75



Obrázek 16: Graf závislosti vrubové houževnatosti na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec

Poslední sledovanou veličinou byla vrubová houževnatost v závislosti na vysokotlaké expozici vodíkem, jenž zachycuje graf na Obrázku 16. Minimální hodnota KCV pro 500 barů u analyzovaných vzorků z 1. a 3. prstence byla 51 J/cm² a maximální hodnota byla 80 J/cm², pro 1000 barů to pak bylo 62,5 J/cm² a 113,75 J/cm². Z průměrných hodnot vrubové houževnatosti pro 500 barů 64,67 J/cm² a pro 1000 barů 83,33 J/cm² bylo zjištěno, že při zvýšení tlaku na 1000 barů byla průměrná hodnota vrubové houževnatosti vyšší, a to konkrétně o 28,85 %. I zde byly veškeré naměřené hodnoty nad požadovanou minimální hodnotou KCV, a to v průměru o 14,66 J/cm² (29,34 %) pro 500 barů a 33,33 J/cm² (66,66 %) pro 1000 barů.

5.2 Stanovení velikosti zrna

Velikost austenitického zrna byla stanovena dle normy ČSN EN ISO 643 po tepelném zpracování, metodou porovnávání při zvětšení 100x. Stanovení velikosti zrna bylo realizováno pomocí zkušebního zařízení NK VTC. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 10.

Tabulka 10: Velikost zrna u 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 500 a 1000 barů

	1. prstenec	3. prstenec
500 barů	G=9	G=9
1000 barů	G=9	G=9

Průměrná velikost austenitického zrna pro prstenec č. 1 a 3 odpovídala stupni G=9, což tedy znamená, že střední hodnota průměru zrna byla 0,0156 mm a jmenovitá hodnota počtu zrn na milimetr čtvereční je 4069.

5.3 Sulfidické praskání pod napětím

Na vzorcích byla provedena zkouška odolnosti vůči praskání v prostředí sulfanu za spolupůsobení tahu (SSC-A). Zkouška byla provedena podle normy NACE TM 0177-96, metoda A na zkušebním zařízení Testing Center VTC. Jako zkušební plyn byl použit 0,4220 % $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ a jako zkušební roztok byl použit roztok destilované vody tlumený 0,5 % $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a upravený na počáteční pH = 4,0 pomocí CH_3COOH . Parametry zkoušení jsou uvedeny v Tabulce 11, z níž plyne, že testování bylo realizováno při zatížení odpovídající 60% meze kluzu.

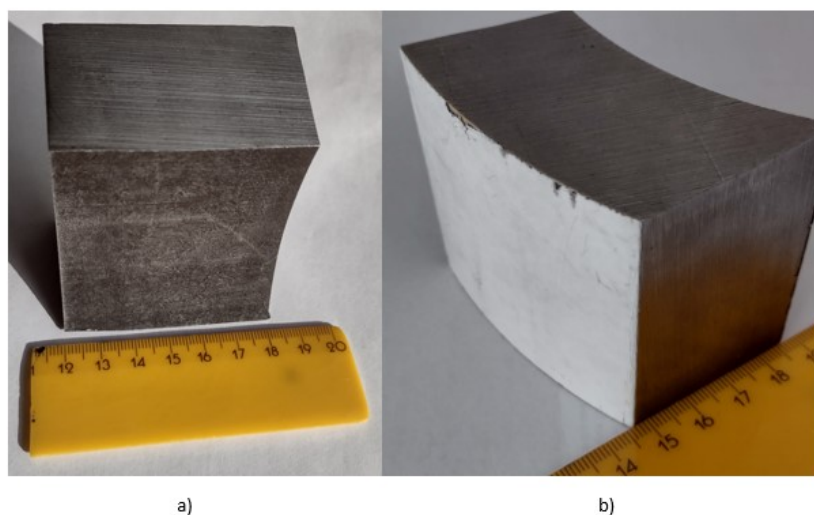
Tabulka 11: Parametry pro zkoušení sulfidického praskání pod napětím

Teplota [°C]	Doba expozice [h]	pH roztoku	Re [MPa]	Zatížení Re [MPa]
24±3	144	4,0	715	429

Žádný z testovaných vzorků nevykazoval po 144 h expozici trhliny, a tedy všechny plně vyhověly požadavkům.

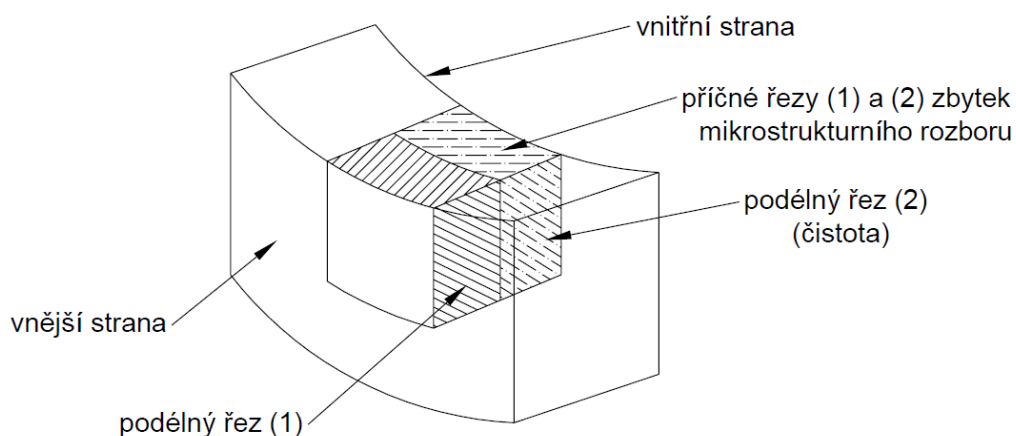
5.4 Metalografický rozbor

Pro metalografický rozbor byl vybrán vzorek dutého tělesa po vysokotlakém působení 1000 barů z prstence č. 2 (Obrázek 12). Na Obrázku 17 je zdokumentována vnitřní strana, tedy ovlivněná část dutého tělesa, a jeho vnější neovlivněná část.



Obrázek 17: Vzorek dutého tělesa: a) vnitřní (ovlivněná část), b) vnější (neovlivněná část)

Z tohoto materiálu byly odebrány dílčí vzorky podle schéma na Obrázcích 18 a 19. Podélný řez slouží k určení mikročistoty a příčný řez na zbytek mikrostrukturního rozboru. Vzorky byly použity ve vyleštěném stavu, pro stanovení mikročistoty a v naleptaném stavu (leptáno v Nitalu) pro zbytek metalografického rozboru.



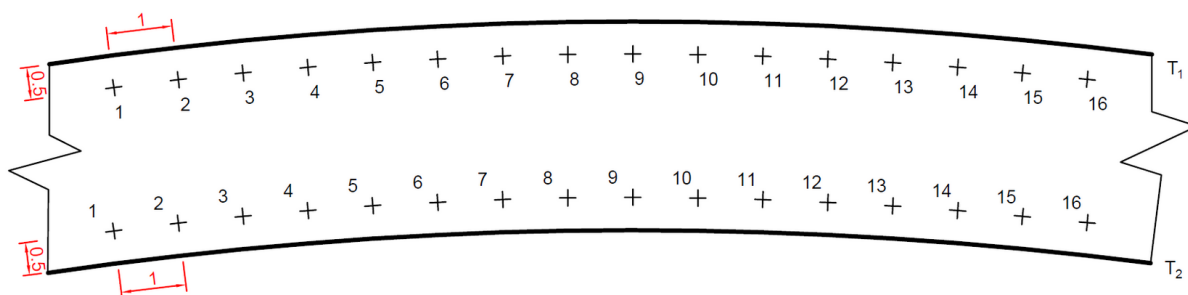
Obrázek 18: Schéma odběru vzorků pro metalografický rozbor



Obrázek 19: Příprava vzorků pro metalografický rozbor

5.4.1 Měření mikrotvrdosti

Zkouška mikrotvrdosti byla realizována na mikrotvrdoměru LECO 2000, který je poloautomatický, vybavený programem na měření tvrdosti se zatížením od 10 g až po 1 kg. Mikrotvrdost byla měřena podél vnějšího neovlivněného povrchu – T1 a podél vnitřního povrchu – T2 (ovlivněná část po expozici H₂). Následně byla také měřena mikrotvrdost pro T1 od vnějšího povrchu směrem ke středu a pro T2 od středu směrem k vnitřnímu povrchu vzorku. Pro celkový profil tvrdosti byla použita tloušťka stěny 34 mm. Pro vtisk od povrchu byla zvolena vzdálenost 0,25 mm, několik vtisků ve vzdálenosti 0,5 mm a dále po 1 mm. Vtisky pod vnějším obvodem byly ve vzdálenosti 0,5 mm od hrany základního materiálu.

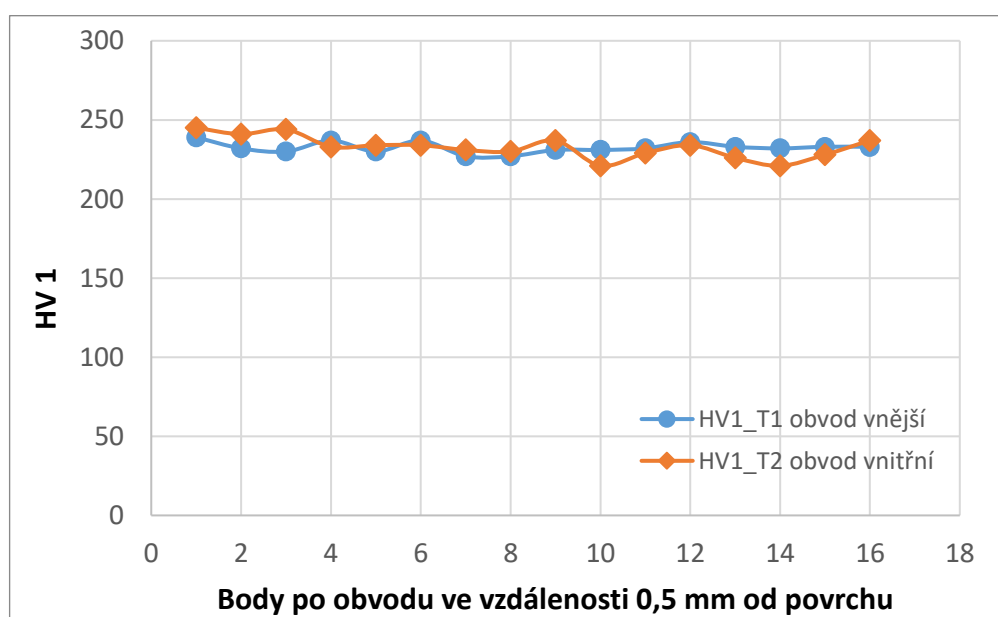


Obrázek 20: Schéma pro rozložení vtisku po obvodu pro neovlivněnou část T1 a ovlivněnou část T2

Na Obrázku 20 je znázorněno schéma měření mikrotvrdomosti po obvodu pro vnější neovlivněnou část T1 a vnitřní ovlivněnou část T2. Tabulka 12 zaznamenává výsledky tohoto měření pro T1 a T2. Je patrné, že mikrotvrdomost jak podél vnější, tak podél vnitřní části vzorku nejevila výrazné odchylky.

Tabulka 12: Měření mikrotvrdomosti po obvodu T1 0,5 mm od vnějšího povrchu a T2 0,5 mm od vnitřního povrchu. Vzdálenost mezi vtisky je 1 mm

Vtisk	HV1 (T1)	HV1 (T2)
1	239	245
2	232	241
3	230	244
4	237	233
5	230	234
6	237	234
7	227	231
8	227	230
9	231	237
10	231	221
11	232	229
12	236	234
13	233	226
14	232	221
15	233	228
16	233	237



Obrázek 21: Graf znázorňující mikrotvrdomost podél vnější (T1) a vnitřní části (T2) ve vzdálenosti 0,5 mm od povrchu

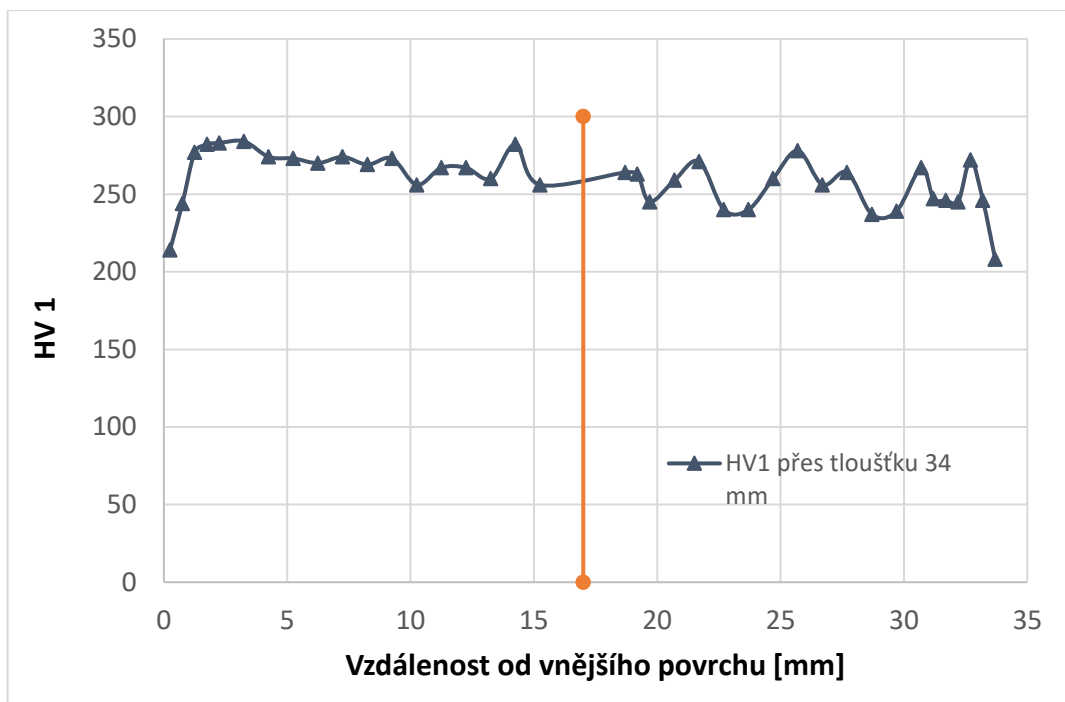
Z grafu na Obrázku 21 vyplývá, že mikrotvrdost měřená 0,5 mm od vnějšího i vnitřního povrchu nejevila výrazné rozdíly v naměřených hodnotách. Průměrná hodnota pro HV1 (T1) byla 232,5 a pro HV1 (T2) byla 232,8. Bylo možné konstatovat, že expozice vysokotlakým vodíkem neměla vliv na hodnotu mikrotvrdosti vnitřního povrchu.

Výsledky měření mikrotvrdosti po průřezu vzorku, konkrétně tedy od vnějšího povrchu do středu a od středu k vnitřnímu povrchu jsou zobrazeny v Tabulce 13.

Tabulka 13: Měření mikrotvrdosti od vnějšího povrchu do středu a od středu k vnitřnímu povrchu

Měření od vnějšího povrchu do středu			Měření od středu k vnitřnímu povrchu		
Vtisk	Vzdálenost [mm]	HV	Vtisk	Vzdálenost [mm]	HV
1	0,25	214	19	18,7	264
2	0,75	244	20	19,2	263
3	1,25	277	21	19,7	245
4	1,75	282	22	20,7	259
5	2,25	283	23	21,7	271
6	3,25	284	24	22,7	240
7	4,25	274	25	23,7	240
8	5,25	273	26	24,7	260
9	6,25	270	27	25,7	278
10	7,25	274	28	26,7	256
11	8,25	269	29	27,7	264
12	9,25	273	30	28,7	237
13	10,25	256	31	29,7	239
14	11,25	267	32	30,7	267
15	12,25	267	33	31,2	247
16	13,25	260	34	31,7	246
17	14,25	282	35	32,2	245
18	15,25	256	36	32,7	272
			37	33,2	246
			38	33,7	208

Průměrná hodnota mikrotvrdosti od vnějšího povrchu do středu byla 266,94 a od středu k vnitřnímu povrchu 252,35. Mikrotvrdost ve vzdálenosti od vnějšího neovlivněného povrchu ke středu má daleko menší odchylky, než je tomu v případě od středu k vnitřní části, která je ovlivněna vodíkem, což je patrné z grafu na Obrázku 22.

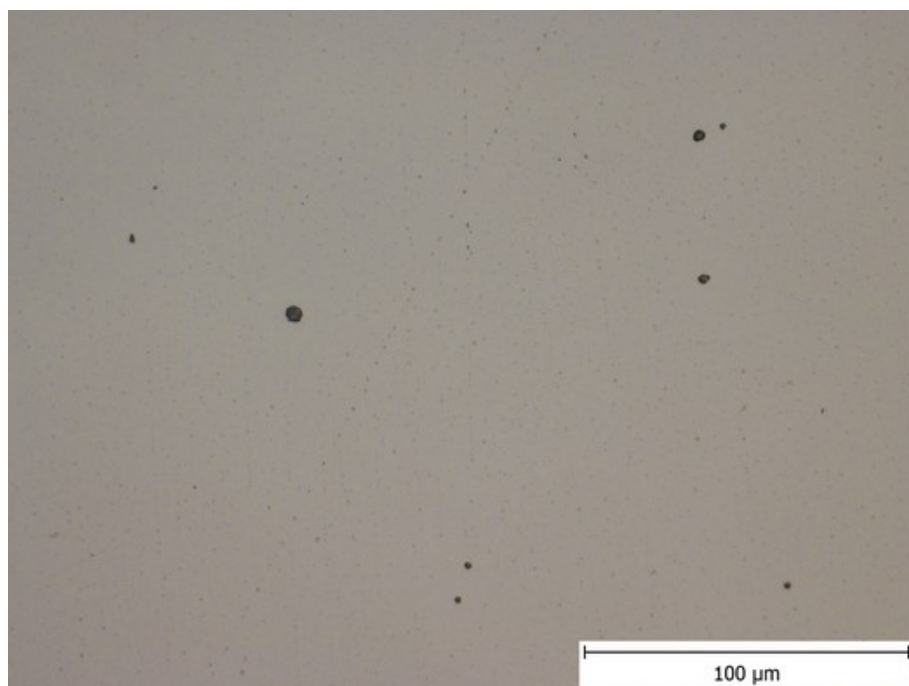


Obrázek 22: Graf znázorňující mikrotvrdot napříč vzorkem: vzdálenost 0–17 mm je měřena od vnějšího povrchu ke středu, vzdálenost 17–34 mm je od středu k vnitřnímu povrchu

Kolísání hodnot mikrotvrdoti od středu k vnitřnímu povrchu může být vysvětleno existencí segregáčnických pásů na vnitřní straně dutého tělesa. Výrazné snížení mikrotvrdoti ve vzdálenosti 0 a 34 mm od vnějšího povrchu, tedy na vnějším a vnitřním povrchu vzorku bylo dáno mírou oduhličení zkoumaných částí.

5.4.2 Mikročistota

Mikročistota byla vyhodnocena srovnávací metodou podle normy ČSN ISO 4967: Ocel – Stanovení obsahu nekovových vměstků. Podstatou metody je srovnání normovaného zobrazení se studovanými vzorky, které se hodnotí v leštěném stavu (viz L1 a L2 na Obrázku 19). Nekovové vměstky se vyskytovaly v měřených vzorcích ve formě globulitických oxidů (typ D), které mají typicky kulovitou formu (Obrázek 23) a vměstků sulfidického typu (typ A). V materiálu se vyskytovaly jak jemné, tak hrubé nekovové vměstky oxidů a sulfidů. Střední stupně hodnot mikročistoty byly pro A (jemné) = 1, A (hrubé) = 0,6 a pro D (jemné) = 0,9 a D (hrubé) = 0,3. Na Obrázku 24 je detail vměstku na bázi oxidu titanu, který byl detekován na vzorku z vnitřní části dutého tělesa. Lze však konstatovat, že materiál vykazoval vysokou míru čistoty a snímky na Obrázku 23 a 24 prezentují pozorovaný maximální stupeň znečištění.



Obrázek 23: *L1 – detail oxidických vměstků (typ D) – pro maximální znečištění*

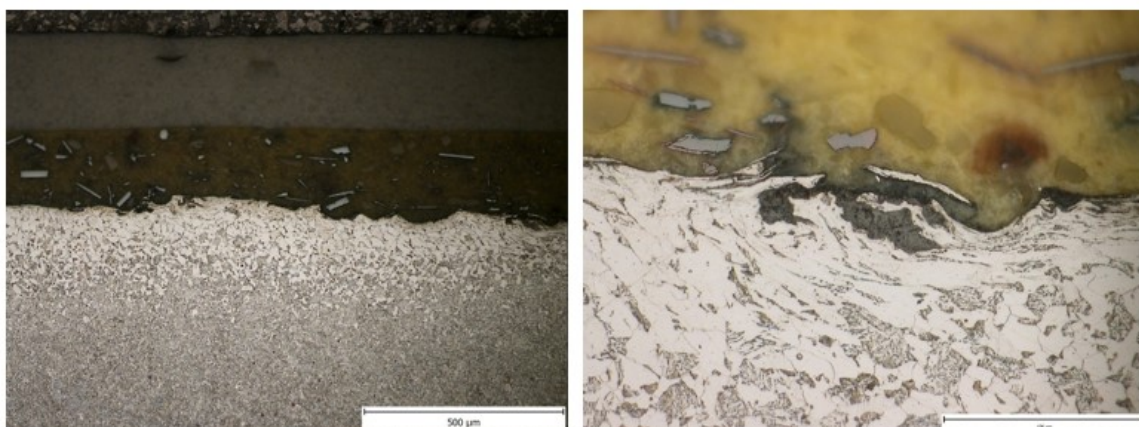


Obrázek 24: *L2 –oxid titanu*

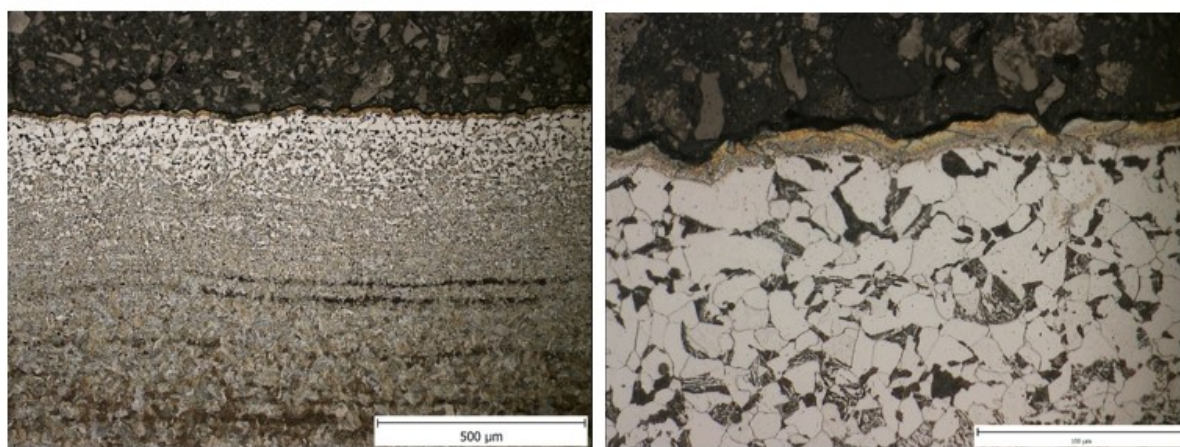
5.4.3 Mikrostruktura

Pro studium mikrostruktury byly použity naleptané vzorky. Leptání vzorků bylo realizováno v Nitalu a zkoumáno světelným mikroskopem Olympusi IX 70. Pro detailnější snímky mikrostruktury byl použit řádkovací elektronový mikroskop JEOL JSM-6490 LV.

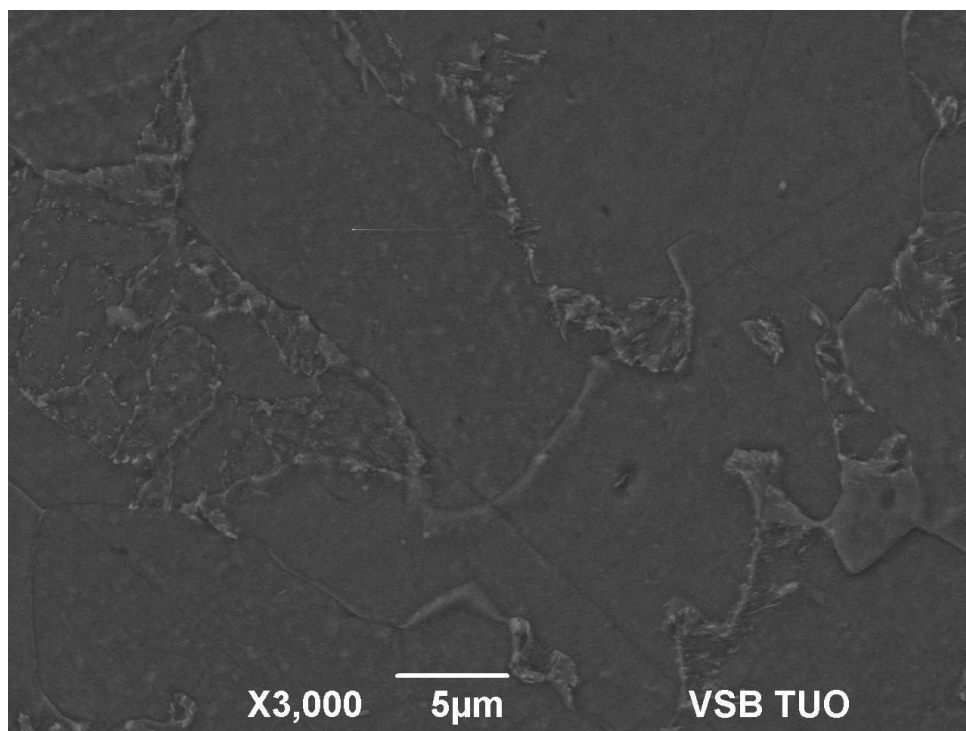
Mikrostruktura je od obou povrchů částečně oduhličená, jak je patrné na Obrázcích 25 a 26. U vnějšího povrchu to dělá cca 170 μm , zatímco u vnitřního cca 205 μm (viz levý Obrázek 25 a 26). Mikrostruktura oduhličeného povrchu je tvořena feritem (Obrázek 27 a 28) a následně přechází v acikulárně feritickou matici s bainitem. Zmíněné oduhličení vede ke snížení mikrotvrdosti pod vnějším i vnitřním povrchem, což je patrné z grafu znázorňující mikrotvrdost po průřezu vzorku (Obrázek 22). Oduhličení povrchu bylo způsobeno tepelným zpracováním při výrobě dutého tělesa.



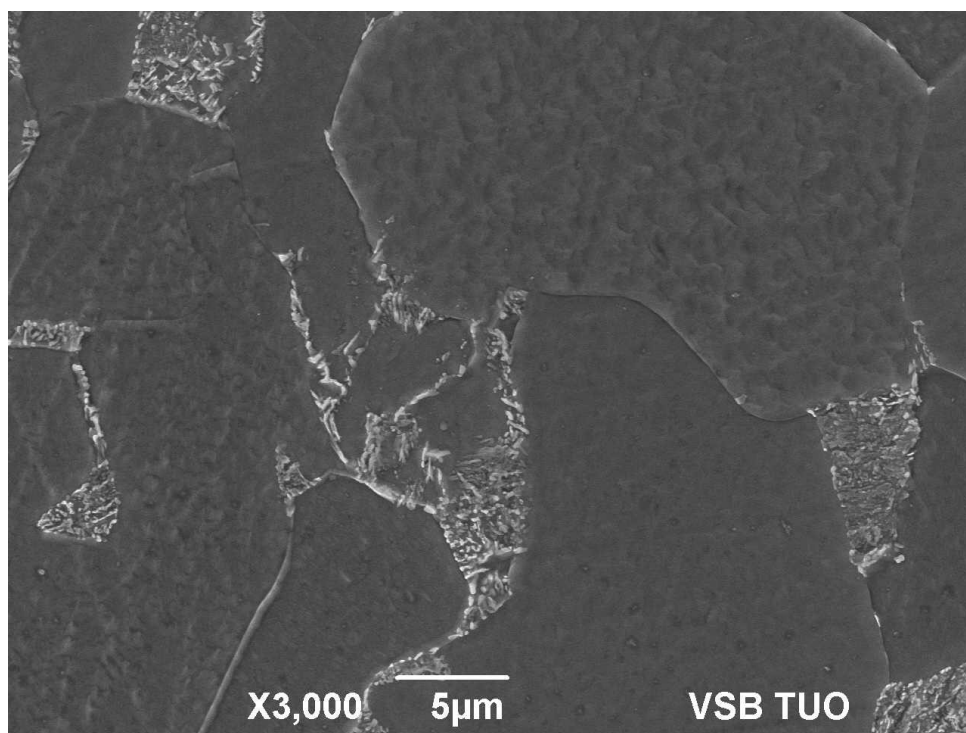
Obrázek 25: Oduhličení pod vnějším povrchem T1: oduhličení pod povrchem (vlevo), oduhličení pod povrchem detail (vpravo).



Obrázek 26: Oduhličení pod vnitřním povrchem T2: oduhličení pod povrchem (vlevo), oduhličení pod povrchem detail (vpravo).

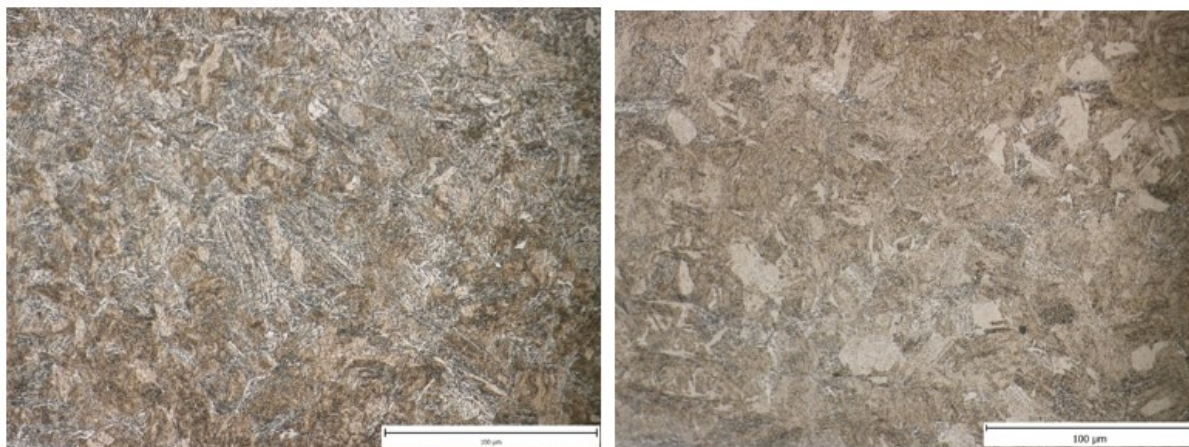


Obrázek 27: Mikrostruktura vnějšího povrchu T1 dutého tělesa (1000 barů) s převažující feritickou maticí (SEM)

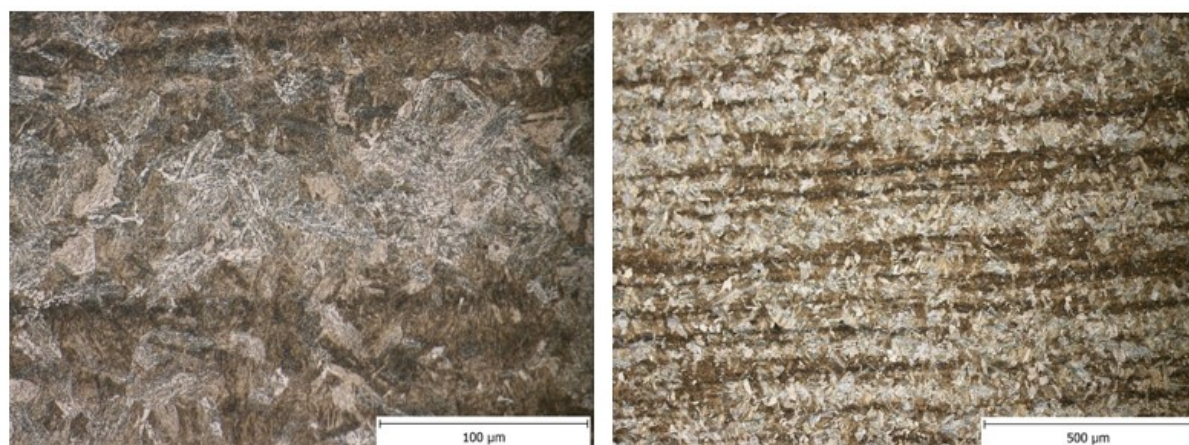


Obrázek 28: Mikrostruktura vnitřního povrchu T2 dutého tělesa (1000 barů) s převažující feritickou maticí (SEM)

Mikrostruktura dutého tělesa je smíšená a je tvořena od povrchů feritem, dále přechází do acikulárně feritické matrice a bainitu s nižším podílem martenzitu (Obrázek 29 a 30). V mikrostruktuře lze detekovat vysoký podíl karbidů. Mikrostruktura středové oblasti je patrná na Obrázku 31 a 32. Ze srovnání mikrostruktury vnitřní a vnější části 1 mm pod povrchem (Obrázek 27 a 28) je zřejmé, že vnitřní část, která je ovlivněna expozicí vysokotlakého vodíku, má hrubší mikrostrukturu než část vnější. Možným vysvětlením je pomalejší odvod tepla na vnitřním povrchu dutého tělesa při tepelném zpracování.

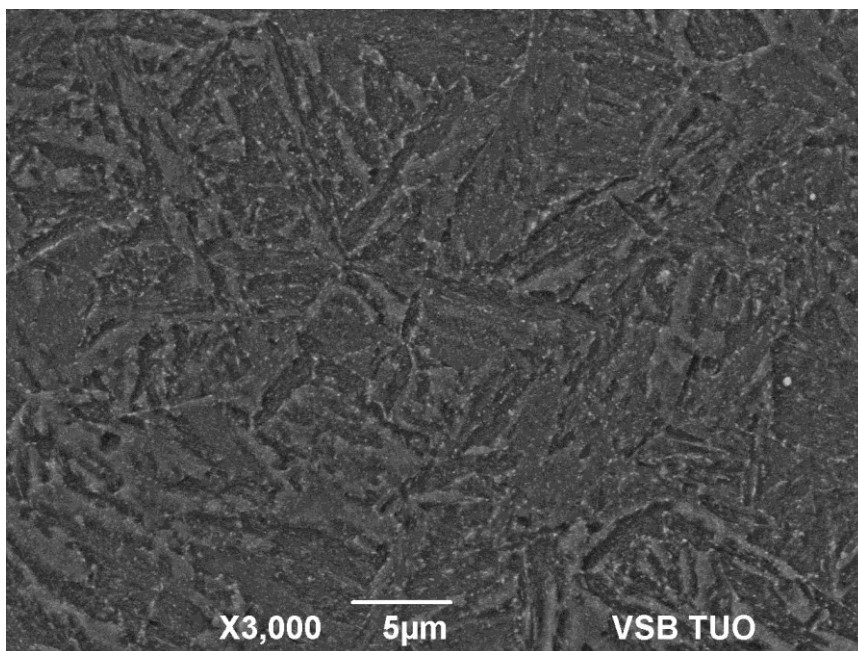


Obrázek 29: Mikrostruktura vnější části T1: struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vlevo), struktura ve středu tloušťky lahve (vpravo)

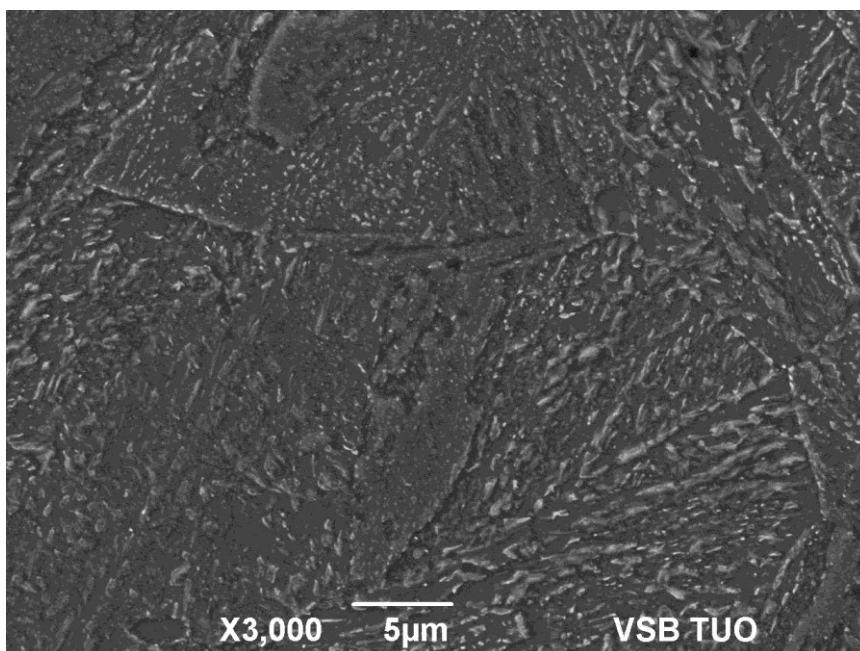


Obrázek 30: Mikrostruktura vnitřní části T2: struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vlevo), struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vpravo)

Na mikrostruktuře vnitřní části dutého tělesa, která je ovlivněna expozicí H_2 (Obrázek 30), jsou patrné částečně diskontinuální segregáční pásy, které vznikly jednak metodou zpětného protlačování a protahování tělesa, kdy docházelo k jeho intenzivní deformaci a také vyšší teplotou uvnitř nádoby, tedy příznivějšími podmínkami pro intenzivnější difuzi.



Obrázek 31: Mikrostruktura vnější části dutého tělesa (1000 barů) (SEM)



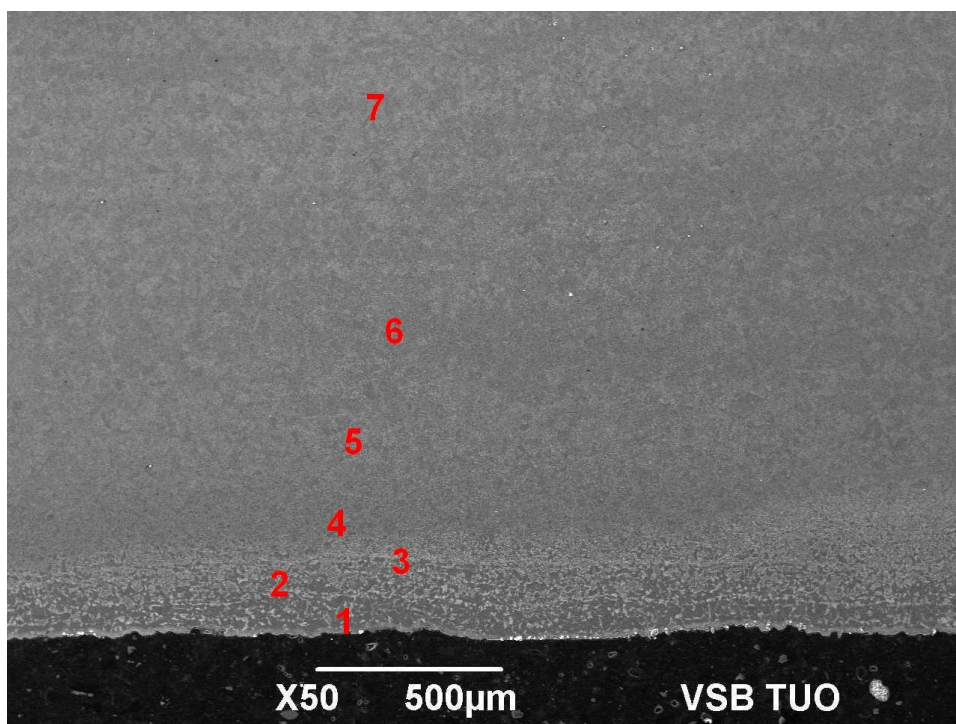
Obrázek 32: Mikrostruktura vnitřní části dutého tělesa (1000 barů) (SEM)

Z analýzy segregáčních pásů (viz Obrázek 30 vpravo) vyplývá, že jsou tato místa obohacena především o Mn, jak je patrné z Tabulky 14 a zejména ze spektra 7 (rozložení spekter je patrné

na Obrázku 33), které se nacházelo v hloubce cca 1500 μm a vykazuje nejvyšší hodnotu Mn. Jak plyne z Obrázku 26 zleva, cca 1000 μm pod povrchem začal být detekován hustější výskyt segregančního pásování.

Tabulka 14: Analýza jednotlivých prvků v segregančních páslech na vnitřní části dutého tělesa

Číslo spektra	hm %				Číslo spektra	at %			
	Si	Cr	Mn	Fe		Si	Cr	Mn	Fe
Spektrum 1	0,21	1,10	0,80	97,89	Spektrum 1	0,41	1,18	0,81	97,60
Spektrum 2	0,26	1,20	0,84	97,69	Spektrum 2	0,52	1,29	0,85	97,34
Spektrum 3	0,28	1,05	0,75	97,92	Spektrum 3	0,55	1,13	0,76	97,57
Spektrum 4	0,32	1,21	0,84	97,63	Spektrum 4	0,63	1,29	0,85	97,23
Spektrum 5	0,32	1,18	0,63	97,86	Spektrum 5	0,64	1,27	0,64	97,46
Spektrum 6	0,28	1,14	0,75	97,83	Spektrum 6	0,56	1,22	0,76	97,46
Spektrum 7	0,36	1,32	0,94	97,38	Spektrum 7	0,72	1,41	0,95	96,92



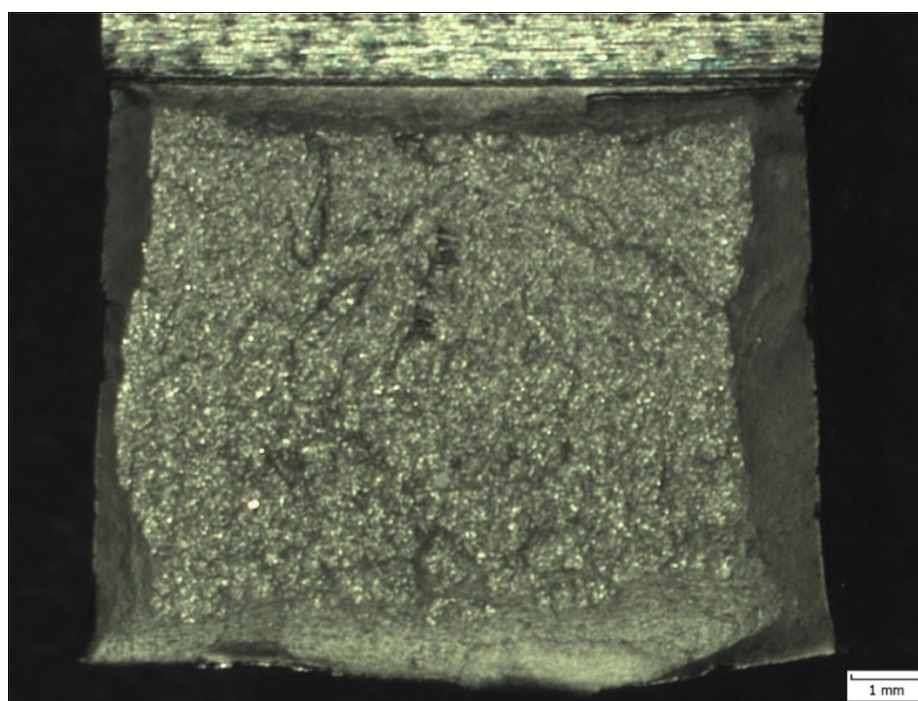
Obrázek 33: Rozložení spekter na vnitřní části dutého tělesa (SEM)

5.5 Fraktografická analýza

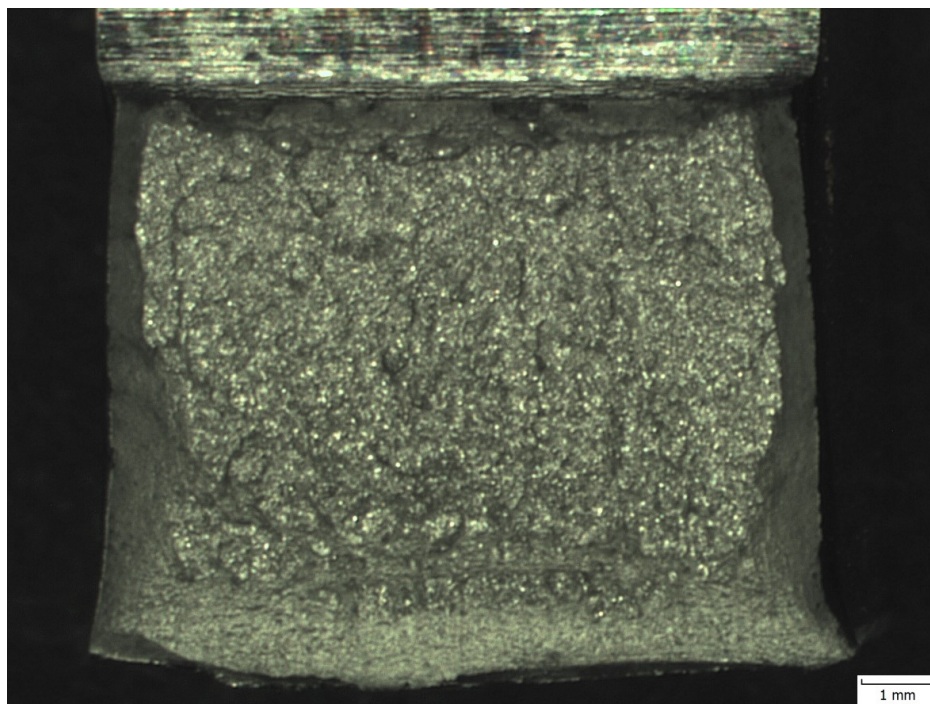
Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, byla provedena fraktografická analýza lomových ploch dodaných vzorků po zkoušce vrubové houževnatosti KCV. Náhled celé lomové plochy byl realizován pomocí stereomikroskopu (Olympus SZX12), pro zkoumání

lomových povrchů byl použit řádkovací elektronový mikroskop JEOL JSM-6490 LV. Dodané vzorky byly z 1. prstence dutého tělesa po expozici vysokotlakého vodíku (500 barů) s 51 J/cm^2 a z 1. prstence dutého tělesa po expozici vysokotlakého vodíku (1000 barů) s 63 J/cm^2 .

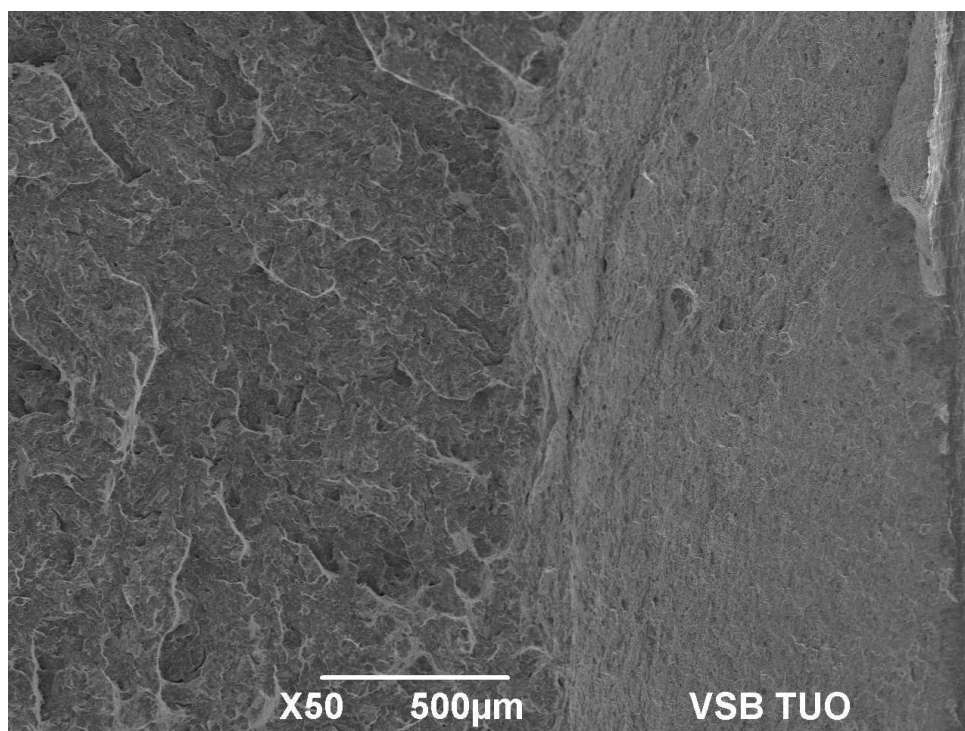
Vzhledy lomových ploch v různých částech lomů jsou shrnuty na Obrázcích 34 až 41. Náhled lomových ploch je znázorněn na Obrázku 34 a 35. U obou zkoumaných lomových ploch se jedná o transkrystalický lom s převažujícím kvazi-štěpným charakterem (Obrázek 40 a 41), s nímž je možné se setkat u popuštěné bainitická nebo martenzitické struktury. Je zde patrná i tvorba tzv. „rybích ok“. U 1000 barového dutého tělesa lze také pozorovat tvárné hřebeny užší a delší s větší četností, na rozdíl od 500 barového dutého tělesa, kde jsou tyto hřebeny kratší a lokálně tlustší (Obrázek 38 a 39), což také koresponduje s výsledky KCV (viz Tabulka 8 a 9). Na snímcích v oblasti pod vrubem je v obou případech patrná důlková morfologie o tloušťce až cca 0,5 mm (Obrázek 34, 35, 40 a 41). Okrajové plochy znázorňují oblasti šíření trhliny a dolomení (Obrázek 36 a 37).



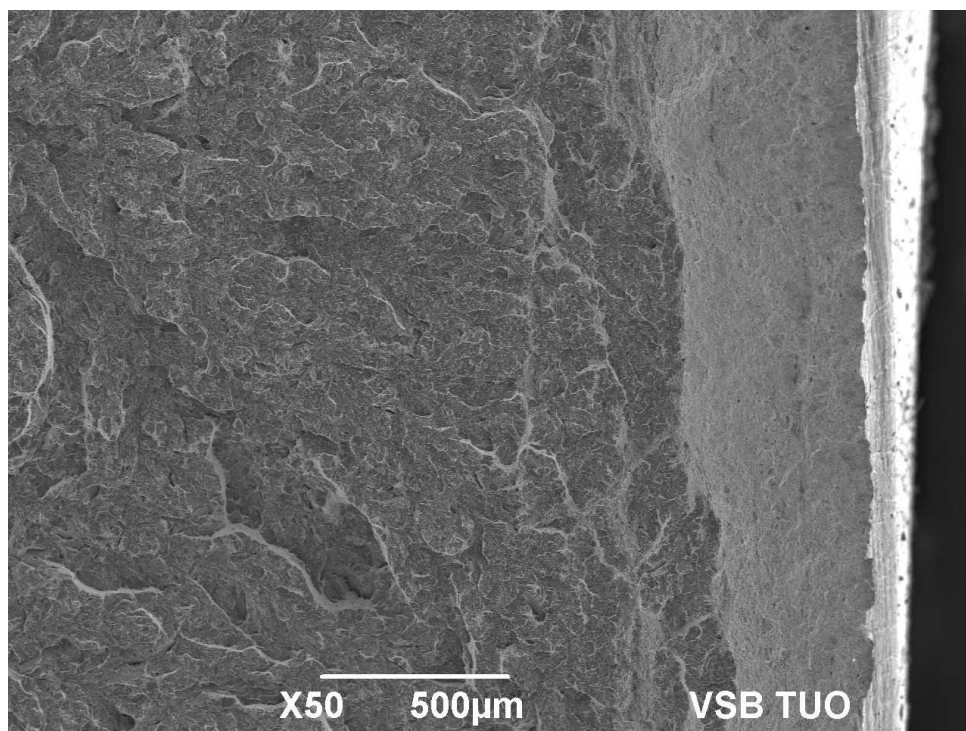
Obrázek 34: *Náhled lomové plochy po zkoušce vrubové houževnatosti (KCV) pro 1000 barové duté těleso*



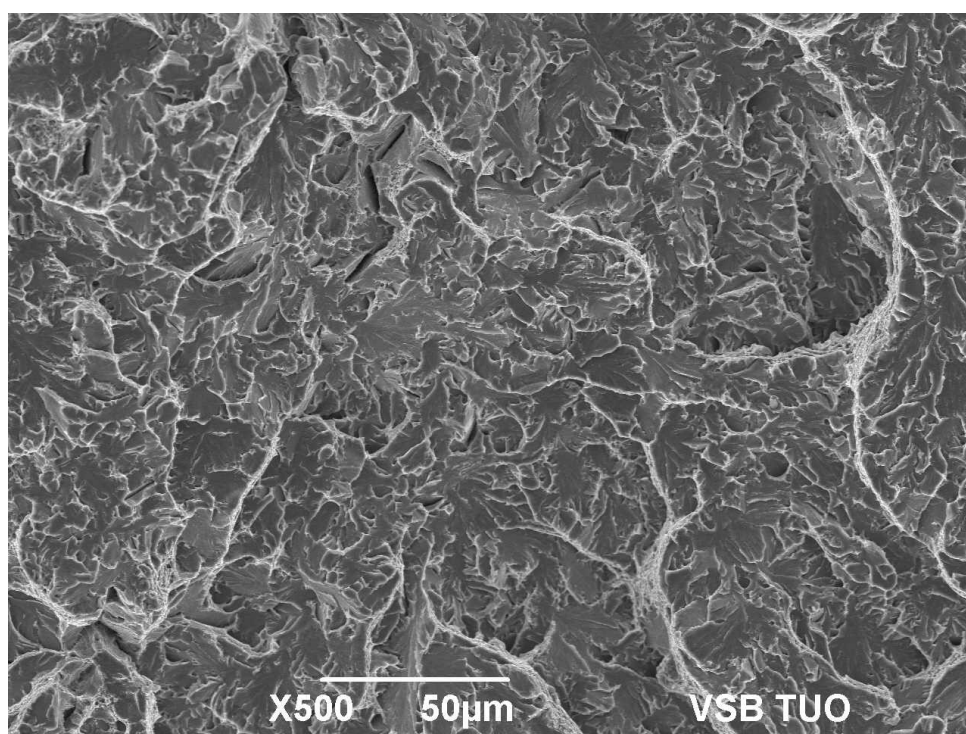
Obrázek 35: *Náhled lomové plochy po zkoušce vrubové houževnatosti (KCV) pro 500 barové duté těleso*



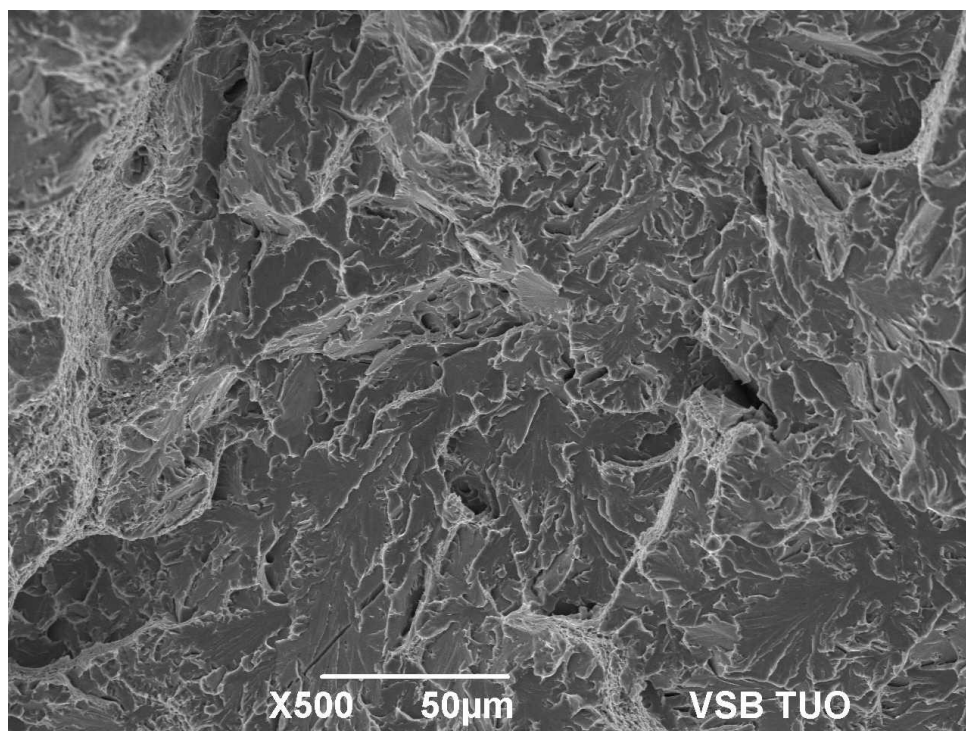
Obrázek 36: *Oblast lomu a dolomení pro 1000 barů (SEM)*



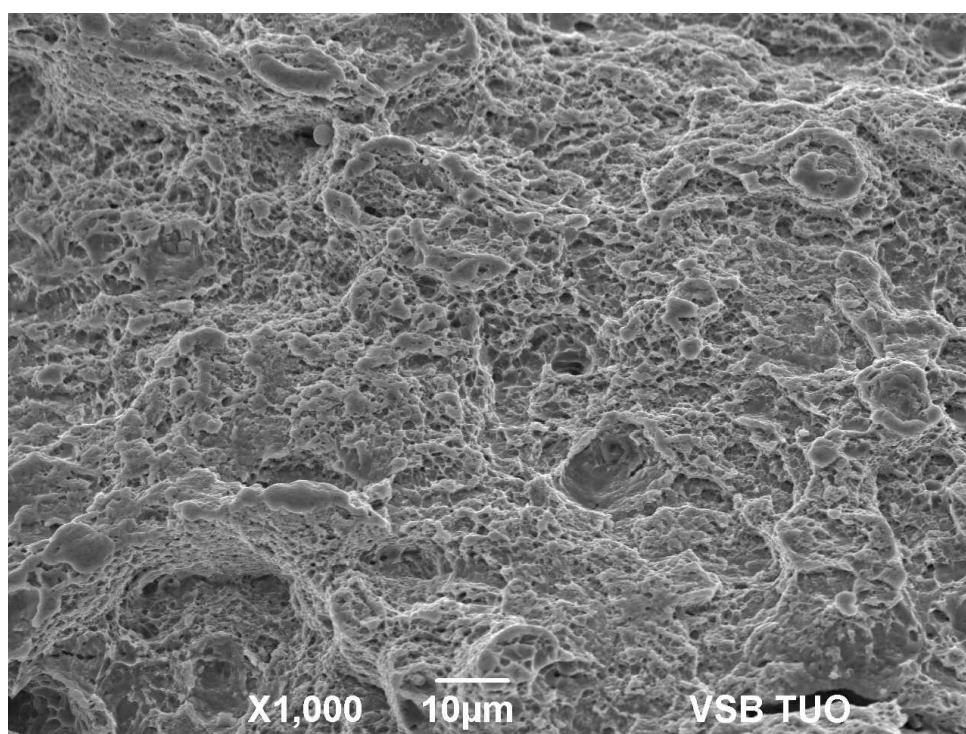
Obrázek 37: Oblast lomu a dolomení pro 500 barů (SEM)



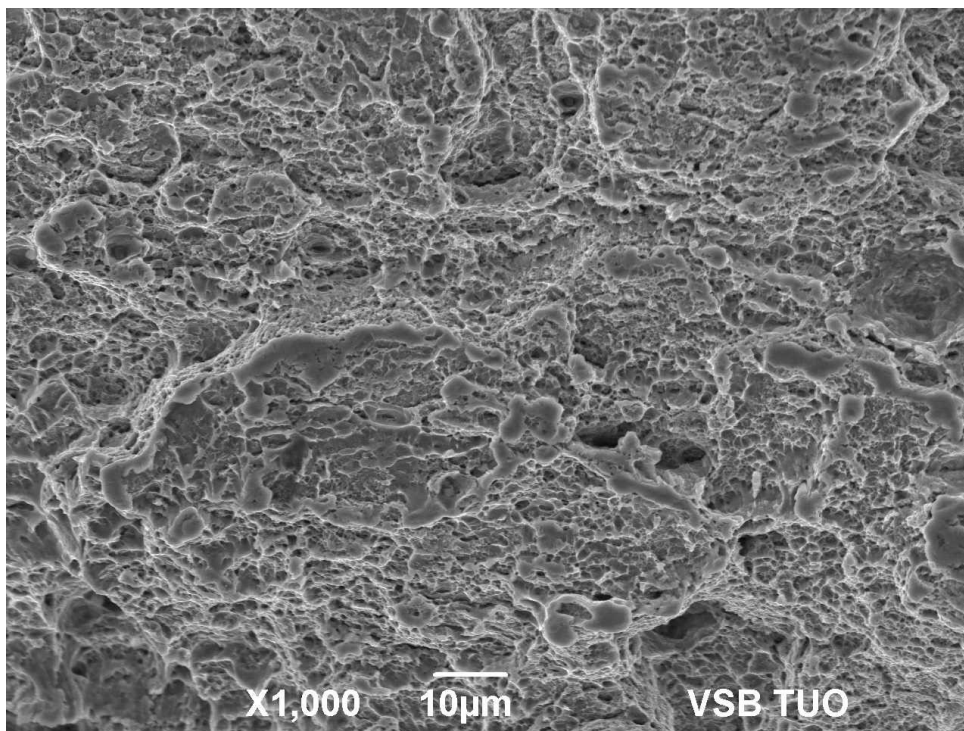
Obrázek 38: Detail lomové plochy ve středu vzorku pro 1000 barů (SEM)



Obrázek 39: Detail lomové plochy ve středu vzorku pro 500 barů (SEM)



Obrázek 40: Detail lomové plochy s důlkovou morfologií pod vrubem vzorku pro 1000 barů (SEM)



Obrázek 41: Detail lomové plochy s převážující důlkovou morfologií pod vrubem vzorku pro 500barů (SEM)

5.6 Zhodnocení výsledků

- 1) Z výsledků mechanických zkoušek je možné konstatovat, že působení vysokotlakého vodíku při tlaku 1000 barů vedlo k vyšší úrovni meze kluzu, pevnosti v tahu a vrubové houževnatosti oproti působení při tlaku 500 barů. Naopak, při expozici tlaku 1000 barů byly zjištěné tažnosti nižší. Všechny hodnoty měření byly v rozmezí požadovaných normativních hodnot.
- 2) V hodnoceném materiálu byla čistota na velmi dobré úrovni. Vyskytovaly se jemné (v převážující míře) i hrubé (lokálněji) nekovové vměstky oxidů a sulfidů. Nekovové vměstky, zejména ty jemné, mohly sloužit jako příznivé vodíkové pasti a podporovat odolnost materiálu vůči vodíkovému zkřehnutí.
- 3) Na vnějším i vnitřním povrchu zkoumaného vzorku došlo k oduhličení, a to do max. hloubky 170 μm a 205 μm , které bylo způsobeno tepelným zpracováním při výrobě dutého tělesa. Oduhličení povrchu mělo vliv na snížení mikrotvrdosti těchto částí.
- 4) U vnitřní zkoumané části mikrostruktury ovlivněné působením vysokotlakého vodíku došlo k tvorbě segregáčnických pásů obohacených především o Mn, které vznikly během procesu výroby dutého tělesa a mohou být místem potenciálního vodíkového zkřehnutí.

- 5) Fraktografická analýza ukázala, že se na lomovém povrchu, který byl vystaven expozici vysokotlakého vodíku (500 a 1000 barů), vyskytovaly po provedené KCV zkoušce transkrystalické lomy s převažujícím kvazi-štěpným charakterem a různě dlouhými a širokými tvárnými hřebeny.

6 Závěr

Cílem diplomové práce bylo posoudit vliv expozice vysokotlakého vodíku na vlastnosti zkoumaného dutého tělesa vyrobeného z oceli 34CrMo4. V teoretické části práce byla věnována pozornost vlastnostem oceli 34CrMo4 a její možné aplikaci. Hlavní část se následně věnovala obecně problému vodíkové křehkosti a posléze také konkrétně výzkumům vodíkové křehkosti u oceli 34CrMo4.

Experimentální část práce byla zaměřena na vybrané vlastnosti oceli 34CrMo4 (mechanické i metalografické) po působení vysokotlakého vodíku (500 a 1000 barů) na duté těleso. Všechny srovnávané hodnoty mechanických vlastností byly nad normovanými hodnotami. U meze kluzu se jednalo o 7,01 % pro 500 barů a 9,09 % pro 1000 barů. U pevnosti v tahu dělala rezerva 6,56 % pro 500 barů a 7,66 % pro 1000 barů. U zkoušky vrubové houževnatosti KCV byly hodnoty o 29,34 % pro 500 barů a o 66,66 % pro 1000 barů vyšší, než je minimální požadovaná úroveň. Pro veškeré výše uvedené mechanické vlastnosti platí, že materiál v případě vodíkové expozice při působení vyššího tlaku (1000 barů) vykazoval vyšší hodnoty mechanických vlastností než materiál po expozici při nižším tlaku (500 barů). Zjištěné výsledky tažností u obou použitých tlaků vykazovaly oproti normované hodnotě rezervu o 39,0 % pro 500 barů a 26,66 % pro 1000 barů, což je překvapivé vzhledem k opačnému trendu u dosažených parametrů KCV. Expozice vysokotlakého vodíku neměla vliv na hodnoty mikrotvrdosti měřené podél vnitřního a vnějšího povrchu. U zkoušky SSC se neprojevily u žádného z testovaných vzorků po 144 h expozici trhliny, a tedy všechny plně vyhověly požadavkům.

U metalografického rozboru byla zkoumána mikročistota a mikrostruktura dutého tělesa po expozici vysokotlakého vodíku při tlaku 1000 barů. Studium mikročistoty ukázalo, že se ve vzorcích vyskytovaly jak vměstky sulfidického typu, tak vměstky ve formě globulitických oxidů, které mohou působit jako vodíkové pasti. Zkoumání mikrostruktury ukázalo oduhličení vnějšího i vnitřního povrchu, což mělo za následek snížení mikrotvrdosti oduhličených povrchů. Oduhličení bylo důsledkem tepelného zpracování při výrobě dutého tělesa. Mikrostruktura oduhličených částí je tvořena feritem a následně přechází v acikulárně feritickou matici a bainit s nižším podílem martenzitu. Vnější část vykazuje jemnější mikrostrukturu než část vnitřní. Hrubší mikrostruktura vnitřní části je dána pomalejším odvodem tepla při tepelném zpracování, díky malému otvoru v duté nádobě a sálání tepla z protilehlých stran. Na vnitřní části jsou také patrné segregační pásy obohacené o Mn, které

jsou potenciálním místem pro vodíkové zkřehnutí. Tyto pásy vznikly rovněž díky vyšší teplotě uvnitř dutého tělesa a také díky intenzivnější deformaci při jeho výrobě, tedy jeho protlačováním a formováním tvaru.

Zjištěná velikost austenitického zrna byla po expozici vysokotlakým vodíkem u 500 a 1000 barů stejná, tedy $G=9$, což odpovídá tomu, že bylo měření provedeno z centrální části tloušťky dutého tělesa.

Z fraktografické analýzy, která byla provedena po zkoušce KCV při $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ je zřejmé, že v obou případech (500 a 1000 barů) je lomová plocha tvořena transkrystalickým lomem v převažující míře s kvazi-štěpným charakterem. U 1000 barového dutého tělesa byly detekovány tvárné hřebeny užší a delší s větší četností, zatímco u 500 barového dutého tělesa byly kratší a lokálně tlustší. Pod vrubem vzorků se vyskytovala typická důlková morfologie.

Literatura

- [1] ČÍŽEK, Petr a Ladislav KANDER. Fracture behavior of 34crmo4 steel in high-pressure hydrogen environment. *29th International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, May 20–22, 2020*, 597-602 [cit. 2021-03-06]. ISSN 2694-9296. Dostupné z: <https://www.confer.cz/metal/2020/3526-fracture-behavior-of-34crmo4-steel-in-high-pressure-hydrogen-environment>.
- [2] *European steel and alloy grades* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=333.
- [3] *ESAB – doplňující údaje a tabulky* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: http://www.svarovani.cz/userfiles/files/07-11-original_smallpdf.com_.pdf.
- [4] *Vliv legovacích prvků na vlastnosti ocelí* [online]. [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: <http://svanda.webz.cz/vyuka/legury.htm>.
- [5] SKÁLOVÁ, Jana, Vladislav MOTYČKA a Jaroslav KOUTSKÝ. *Nauka o materiálech*. 3. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2003. ISBN 80-7043-244-6.
- [6] *Přehled vlastností oceli 34CrMo4* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://bbolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka/tycove-oceli-uhlikove-konstrukcni-a-legovane/oceli-k-zuslechtovani-podle-en-10083-1/prehled-vlastnosti-oceli-34crmo4>.
- [7] *Aubert and Duval. Steel F65 34CrMo4*. [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: https://www.aubertduval.com/wp-media/uploads/sites/2/pdf/gb_F65.pdf.
- [8] KUČERA, Pavel a Eva MAZANCOVÁ. *34CrMo4 steel resistance against the SSC after controlled cooling process. Materials Engineering – Materiálové inženýrstvo* [online]. 2014, **2014**(21), 61-67 [cit. 2021-03-06]. ISSN 1338-6174. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/34CrMo4-steel-resistance-against-the-SSC-after-Ku%C4%8Dera-Mazancov%C3%A1/2c6deab67039b4f61bca731beb35174bffd2c197#extracted>.
- [9] NÜRNBERGER, Florian, Olexandr GRYDIN, Zhuo YU and Mirko SCHAPER. *Microstructural Behaviour of Tempering Steels during Precision Forging and Quenching from Hot-forming Temperatures*. Metallurgical and Mining Industry. 3. 79-86.

- [10] 35HM, 34CrMo4, 1.7220 - Structural alloy steel. *Virgamet* [online]. [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: <https://virgamet.com/35hm-34crmo4-1-7220-35crmo4-34cd4-aisi-4135-structural-steel>.
- [11] SIKORA, Marek. *Metalografické parametry oceli pro extrémní podmínky* [online]. Ostrava, 2014 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/104419>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [12] Výroba tlakových lahví pro technické plyny. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2017 [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vyroba-tlakovych-lahvi-pro-technicke-plyny>.
- [13] SOJKA, Jaroslav. *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, katedra metalurgie a materiálového inženýrství, 2007. ISBN 978-80-248-1648-7.
- [14] MATOCHA, Karel a Petr JONŠTA. *Speciální zkušební metody* [online]. 2013. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava [cit. 2021-03-06]. ISBN 978-80-248-3375-0.
- [15] Different Types of Corrosion. *WebCorr Corrosion Consulting Services* [online]. [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/hydrogen-induced_cracking_HIC.htm.
- [16] HYSPECKÁ, Ludmila a Karel MAZANEC. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Praha: Academia, 1978. Studie ČSAV.
- [17] POKLUDA, Jaroslav, František KROUPA a Ladislav OBDRŽÁLEK. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: (kovy, keramika, plasty)*. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [18] LI, Xinfeng, Xianfeng MA, Jin ZHANG, Eiji AKIYAMA, Yanfei WANG a Xiaolong SONG. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [online]. 2020, **33**(6), 759-773 [cit. 2021-03-06]. ISSN 1006-7191. Dostupné z: [doi:10.1007/s40195-020-01039-7](https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7).
- [19] PRESSOUYRE, G.M. A classification of hydrogen traps in steel. *Metall Mater Trans A* **10**, 1571–1573 (1979). <https://doi.org/10.1007/BF02812023>.
- [20] SILVERSTEIN, R., D. ELIEZER a E. TAL-GUTELMACHER. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*

- [online]. 2018, **747**, 511-522 [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818309253?via%3Dihub>.
- [21] FRIDRICH, Rudolf. *Vodíková koroze a křehkost kovů: určeno pracovníkům se středním a vyšším technickým vzděláním v chemickém průmyslu a příbuzných oborech a pro konstruktéry a projektanty chemických zařízení*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. Koroze v chemickém průmyslu a boj proti ní.
- [22] YOON, Seok Jeong, Ho Jun LEE, Kee Bong YOON, Young Wha MA a Un Bong BAEK. Hydrogen damage in 34CrMo4 pressure vessel steel with high tensile strength. *Journal of Mechanical Science and Technology* [online]. 2018, **32**(2), 637-646 [cit. 2021-03-06]. ISSN 1738494X. Dostupné z: doi:10.1007/s12206-018-0111-7.
- [23] ALVINO, Antonello, Alessandra ANTONINI, Daniela LEGA, Young Wha MA a Un Bong BAEK. Failure analysis on a fractured 34CrMo4 steel high pressure cylinder filled with a mixture of inert gases. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2014, **38**(2), 49-57 [cit. 2021-03-06]. ISSN 13506307. Dostupné z: doi: 10.1016/j.engfailanal.2014.01.004.
- [24] ČÍŽEK, Petr, Ladislav KANDER a Zdeněk KUBOŇ. Effect of high – pressure hydrogen on fatigue properties of 34crmo4 steel. *Metal 2019: 28th International Conference on Metallurgy and Materials* [online]. 2019. 626-631 [cit. 2021-03-06]. ISSN 2694-9296. Dostupné z: <https://www.confer.cz/metal/2019/849-effect-of-high-pressure-hydrogen-on-fatigue-properties-of-34crmo4-steel>.
- [25] ČSN EN ISO 11114-4 (078609): Lahve na přepravu plynů – Kompatibilita materiálů lahve a ventilu s plynným obsahem – Část 4: Zkušební metody pro výběr ocelí odolných proti vodíkovému křehnutí.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Závislost konkrétních mechanických vlastností oceli 34CrMo4 na teplotě [7]	7
Obrázek 2: Schéma transformace mikrostruktury při deformaci a) 0 % b) 16 % c) 35 %. Austenitizační teplota je 850 °C [9]	8
Obrázek 3: Polotovary po rozválcování a kalibraci dna [11].....	10
Obrázek 4: Metoda zpětného protlačování: a) protlačování, b) protahování, c) tváření hrdla [11]	10
Obrázek 5: Trhliny při degradačních procesech [14].....	14
Obrázek 6: Charakter trhlin u vodíkem indukovaného praskání (HIC) [15]	14
Obrázek 7: Tvorba rybích ok na oceli X60 [14]	15
Obrázek 8: Potenciální místa akumulace vodíku [18]	17
Obrázek 9: Schéma energetických kroků nezbytných k difúzi atomu vodíku kovovou mřížkou, v některých konkrétních případech: a) přitažlivé pasti, b) fyzikální past, c) smíšená past [19]	20
Obrázek 10: Fyzikální podstata zachycování vodíku a klasifikace reverzibilních a ireverzibilních pastí [20].....	21
Obrázek 11: Odolnost vybraných struktur vůči vodíkové křehkosti	23
Obrázek 12: Rozdělení duté nádoby na požadované prstence	28
Obrázek 13: Graf závislosti meze kluzu na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec	31
Obrázek 14: Graf závislosti pevnosti v tahu na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec	32
Obrázek 15: Graf závislosti tažnosti na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec	33
Obrázek 16: Graf závislosti vrubové houževnatosti na tlaku (500 a 1000 barů) pro 1. a 3. prstenec	35
Obrázek 17: Vzorek dutého tělesa: a) vnitřní (ovlivněná část), b) vnější (neovlivněná část)	37
Obrázek 18: Schéma odběru vzorků pro metalografický rozbor	37
Obrázek 19: Příprava vzorků pro metalografický rozbor	38
Obrázek 20: Schéma pro rozložení vtisku po obvodu pro neovlivněnou část T1 a ovlivněnou část T2	38
Obrázek 21: Graf znázorňující mikrotvrdot podél vnější (T1) a vnitřní části (T2) ve vzdálenosti 0,5 mm od povrchu.....	39
Obrázek 22: Graf znázorňující mikrotvrdot napříč vzorkem: vzdálenost 0-17 mm je měřena od vnějšího povrchu ke středu, vzdálenost 17–34 mm je od středu k vnitřnímu povrchu	41
Obrázek 23: L1 – detail oxidických vměstků (typ D) – pro maximální znečištění	42

Obrázek 24: L2 –oxid titanu	42
Obrázek 25: Oduhličení pod vnějším povrchem T1: oduhličení pod povrchem (vlevo), oduhličení pod povrchem detail (vpravo).....	43
Obrázek 26: Oduhličení pod vnitřním povrchem T2: oduhličení pod povrchem (vlevo), oduhličení pod povrchem detail (vpravo).....	43
Obrázek 27: Mikrostruktura vnějšího povrchu T1 dutého tělesa (1000 barů) s převládající feritickou maticí (SEM)	44
Obrázek 28: Mikrostruktura vnitřního povrchu T2 dutého tělesa (1000 barů) s převládající feritickou maticí (SEM)	44
Obrázek 29: Mikrostruktura vnější části T1: struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vlevo), struktura ve středu tloušťky lahve (vpravo)	45
Obrázek 30: Mikrostruktura vnitřní části T2: struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vlevo), struktura v hloubce 1 mm pod povrchem (vpravo)	45
Obrázek 31: Mikrostruktura vnější části dutého tělesa (1000 barů) (SEM)	46
Obrázek 32: Mikrostruktura vnitřní části dutého tělesa (1000 barů) (SEM)	46
Obrázek 33: Rozložení spekter na vnitřním čisti dutého tělesa (SEM)	47
Obrázek 34: Náhled lomové plochy po zkoušce vrubové houževnatosti (KCV) pro 1000 barové duté těleso	48
Obrázek 35: Náhled lomové plochy po zkoušce vrubové houževnatosti (KCV) pro 500 barové duté těleso	49
Obrázek 36: Oblast lomu a dolomení pro 1000 barů (SEM)	49
Obrázek 37: Oblast lomu a dolomení pro 500 barů (SEM)	50
Obrázek 38: Detail lomové plochy ve středu vzorku pro 1000 barů (SEM)	50
Obrázek 39: Detail lomové plochy ve středu vzorku pro 500 barů (SEM)	51
Obrázek 40: Detail lomové plochy s důlkovou morfologií pod vrubem vzorku pro 1000 barů (SEM)	51
Obrázek 41: Detail lomové plochy s převládající důlkovou morfologií pod vrubem vzorku pro 500barů (SEM)	52

Seznam tabulek

Tabulka 1: Chemické složení oceli 34CrMo4 [%] [2]	4
Tabulka 2: Značení oceli 34CrMo4 [3].....	4
Tabulka 3: Přehled teplot tepelného zpracování oceli 34CrMo4 [6]	6
Tabulka 4: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 po zušlechťování [7]	6
Tabulka 5: Požadované hodnoty mechanických vlastností.....	30
Tabulka 6: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 z 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 500 barů	30
Tabulka 7: Mechanické vlastnosti oceli 34CrMo4 z 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 1000 barů	31
Tabulka 8: Hodnoty vrubové houževnatosti KCV pro 1. a 3. prstenec po vysokotlakém působení 500 barů.....	34
Tabulka 9: Hodnoty vrubové houževnatosti KCV pro 1. a 3. prstenec po vysokotlakém působení 1000 barů.....	34
Tabulka 10: Velikost zrna u 1. a 3. prstence po vysokotlakém působení 500 a 1000 barů	36
Tabulka 11: Parametry pro zkoušení sulfidického praskání pod napětím	36
Tabulka 12: Měření mikrotvrdosti po obvodu T1 0,5 mm od vnějšího povrchu a T2 0,5 mm od vnitřního povrchu. Vzdálenost mezi vtisky je 1 mm.....	39
Tabulka 13: Měření mikrotvrdosti od vnějšího povrchu do středu a od středu k vnitřnímu povrchu	40
Tabulka 14: Analýza jednotlivých prvků v segregáčních pásech na vnitřní části dutého tělesa	47